

УДК 544.723:546.562

Е. Н. ДУДКИНА, Е. И. АШМЯНСКАЯ,
Л. Д. ПОЛЯЧЕНОК, О. Г. ПОЛЯЧЕНОК

ОСУШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФАТА МЕДИ(II) И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЕГО МОНОГИДРАТА

В работе [1] было показано, что многие безводные хлориды металлов могут рассматриваться как потенциальные хемосорбенты и перспективные осушители для использования в анализе газов, для их очистки и осушки. С этой точки зрения значительный интерес представляют также сульфаты металлов, некоторые из которых достаточно давно применяются в качестве осушителей органических растворителей, в частности, этилового спирта. В этом отношении сульфаты металлов обладают очень важным преимуществом по сравнению с хлоридами — они практически нерастворимы в этих растворителях.

Безводный (абсолютный, сухой) этиловый спирт широко применяется в химической и фармацевтической промышленности, в качестве добавки к бензину (топливный этанол), а также в исследовательских лабораториях для разнообразных химических синтезов. В литературе [2—4] описано много способов получения безводного этанола из обычного 95 % спирта, тем не менее, в химической лаборатории эта задача решается непросто. Отсутствует общепринятая методика, позволяющая при соблюдении определенных правил и предосторожностей получить чистый этанол с заданным содержанием примеси воды.

Для обезвоживания этанола в лаборатории часто рекомендуют использовать химические осушители, в частности, безводный сульфат меди (II), однако данные о его эффективности весьма противоречивы. Мы воспроизвели методику, предложенную в [2], и получили невысокую степень осушки — содержание воды снизилось с 4,9 % всего до 1,8 % [5]. Слабая осушающая способность безводного сульфата меди отмечается также в [4]. Это вызывает определенные сомнения, поскольку низший гидрат сульфата меди (моногидрат), определяющий осушающую способность CuSO_4 , обладает высокой термической устойчивостью, т. е. прочно удерживает молекулы воды.

В настоящей статье нами представлены результаты экспериментальной проверки осушающей способности безводного сульфата меди на практически важном примере получения безводного этилового спирта, а также результаты анализа этой способности с позиций химической термодинамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании анализа имеющихся тензиметрических данных для термического разложения моно-, три- и пентагидрата сульфата меди [6, 7] был выбран режим изотермического (90, 140 и 250 °С) высушивания пентагидрата с целью получения безводного CuSO_4 с достаточно высокой дисперсностью.

Для этого использовали предварительно измельченный для получения однородного вещества коммерческий препарат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «чда», который высушивали при постоянной температуре в стеклянных бюксах диаметром 40 мм. Высушивание проводили в сушильном шкафу SNOL 67/350, точность поддержания температуры составляла ± 2 °С. Массу образцов измеряли на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г, стехиометрический состав полученных продуктов рассчитывался по массе потерянной воды.

Результаты ступенчатого изотермического высушивания навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 5,0907 г представлены в таблице.

Состав продуктов при высушивании образца $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Температура, °С	Время опыта, ч	Масса полученного вещества, г	Масса оставшейся воды, г	Состав полученного продукта
90	2	4,3819	1,1190	$\text{CuSO}_4 \cdot 3,04\text{H}_2\text{O}$
140	2	3,6283	0,3650	$\text{CuSO}_4 \cdot 0,99\text{H}_2\text{O}$
250	2	3,2634	0,0005	$\text{CuSO}_4 \cdot 0,001\text{H}_2\text{O}$
250	2	3,2629	0	CuSO_4

Необходимость осторожной сушки пентагидрата на начальной стадии объясняется тем, что в соответствии с диаграммой растворимости сульфата меди в воде [8] при температуре 96 °С пентагидрат должен диспропорционировать на тригидрат и насыщенный раствор (плавление в кристаллизационной воде). Этот эффект, влияние которого на результаты дегидратации пентагидрата, по-видимому, не учитывалось многими исследователями, действительно наблюдался нами на дериватограммах при съемке в условиях, в которых сообщение паров воды с внешней средой было затруднено. Плавление и последующее образование спекшегося вещества может привести к резкому замедлению и взаимному наложению дальнейших процессов дегидратации, перегреву соответствующих гидратов и повышенному гидролизу вещества. На важность учета этого обстоятельства было указано в обзорной работе [9]. В наших условиях никакого подплавления вещества не наблюдалось, т. е. при таком режиме сушки пентагидрат успевает превратиться в тригидрат до плавления в кристаллизационной воде. Выбранный режим сушки позволил получить практически чистые образцы три- и моногидрата CuSO_4 . В этом отношении наши результаты во многом отличаются от данных других авторов, например, приведенных в [4]. В частности, в полученном препарате безводного CuSO_4 не обнаружено при его растворении в воде никаких следов продуктов гидролиза.

При осуществлении изложенной методики необходимо учитывать, что продолжительность сушки и состав продуктов зависят от соотношения массы навески (толщины слоя образца) и площади ее поверхности. Так, для получения безводного CuSO_4 из пентагидрата массой около 10 г потребовалось нагревать моногидрат при 250 °С в течение 10 ч вместо 2 ч в случае навески массой 5 г.

Удельная поверхность полученного безводного препарата CuSO_4 была определена методом тепловой десорбции аргона на установке, предназначенной для исследования гигроскопичных веществ [10]. Измерения проводили при содержании около 7 % Ar в смеси с He, по точке перегиба на кривой БЭТ (точка Б [11]).

Дериватографическое исследование $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и низших гидратов проводили на дериватографе системы Paulyc—Paulyc—Erdey, скорость нагревания составляла 1—5 град/мин. Использовали специальные ампулы из стекла пирекс со шлифом и тонким, длинным отростком с внутренним диаметром 0,3—0,5 мм. Процессы истечения пара из капилляра и быстрая потеря массы ампулы с навеской начинались при температуре, когда давление диссоциации кристаллогидратов было практически равно 1 атм.

Для определения содержания воды в этаноле использовали метод газовой хроматографии (хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром в качестве детектора) [5].

Осушку исходного этанола с содержанием воды 4,9 об. % проводили в плотно закрытых стеклянных сосудах — на 50 см³ спирта брали 27 г безводного CuSO_4 (избыток 25 % по сравнению со стехиометрией в расчете на моногидрат). Смесь периодически хорошо взбалтывали и выдерживали при комнатной температуре не менее двух суток. Пробы для анализа отбирали специальной пипеткой с одновременным фильтрованием без доступа влажного воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

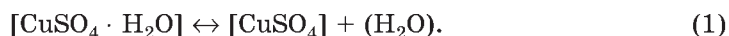
Содержание воды в осушенном этиловом спирте было найдено равным от 0,25 об. % (через 2 суток осушки) до 0,15 об. % (через 7 месяцев), т. е. почти в 10 раз меньше, чем с использованием методики [2]. Достижимая степень осушки этанола довольно высока и ранее была обеспечена нами [5] только в результате применения более сильных осушителей — оксида кальция и металлического кальция. Такой этанол вполне может использоваться в лаборатории для многих препаративных целей.

Сравнительно быстрое и полное превращение сульфата меди в его моногидрат может быть обеспечено благодаря достаточно высокой дисперсности сульфата [12]. Для ее определения была измерена удельная поверхность синтезированного CuSO_4 . Для образца массой 0,3264 г, полученного при высушивании 5 г пентагидрата, среднее значение адсорбции аргона составило $24,8 \pm 1,9$ мкмоль, что соответствует величине удельной поверхности $7,6 \pm 0,6$ м²/г (доверительный интервал 0,95). При высушивании большой навески пентагидрата (380 г) рекомендованные выше условия сушки не удается полностью реализовать, поэтому получены образцы с меньшей удельной поверхностью, равной $4,2 \pm 0,2$ м²/г.

Анализ результатов показывает, что одна из основных причин неэффективности имеющихся в литературе методик осушки состоит в использовании устаревших данных о составе низших гидратов сульфата меди, на основе которых при расчете количества осушителя предполагается образование дигидрата, а не моногидрата [2]. Поэтому безводного сульфата меди оказывается недостаточно для полного связывания воды, а образующийся моногидрат,

действительно, является очень слабым осушителем. Схема термического разложения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с образованием малоустойчивого $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и прочного моногидрата $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ подтверждена нами в результате дериватографического исследования этого процесса. Однако правильного учета состава кристаллогидратов оказывается недостаточно для оценки эффективности использования сульфата меди(II) как осушителя.

Рассмотрим процесс осушки спирта сульфатом меди с позиций теории химического равновесия. Осушающая способность безводного CuSO_4 определяется равновесием диссоциации его моногидрата:



Обозначим давление пара воды над CuSO_4 как P_h . С другой стороны, над спиртом, содержащим воду, также создается определенное давление пара воды, равное P_a . Условием равновесия между безводным сульфатом меди и спиртом, содержащим воду, является равенство $P_h = P_a$. Таким образом, для определения с позиций химической термодинамики степени осушки этанола различными химическими осушителями необходимо рассчитать для них величины P_h и сравнить их с концентрационной зависимостью P_a .

Имеющиеся экспериментальные данные относительно реакции (1) существенно различаются. На рис. 1 они представлены в координатах $\ln P/P_0 - 1000/T$, где P_0 — стандартное давление, а P/P_0 — термодинамическое (безразмерное) давление паров воды (линии 1 и 3). Результаты наших термодинамических расчетов (линия 2) расположены между этими двумя рядами значений, поэтому при обсуждении результатов именно эти величины приняты за основу.

По уравнению для линии 1 на рис. 1 находим $P(\text{H}_2\text{O})/P_0$ — равновесное давление паров воды для реакции (1) при температуре 20 °С, оно равно $6,8 \cdot 10^{-6}$.

На рис. 2, а представлена описанная в справочнике [14] зависимость давления насыщенного пара воды над этанолом от концентрации H_2O (молярной доли N) в спирте при 20 °С. Видно, что вблизи чистой воды, когда $N(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 1$, эта зависимость не соответствует закону Рауля. Следовательно,

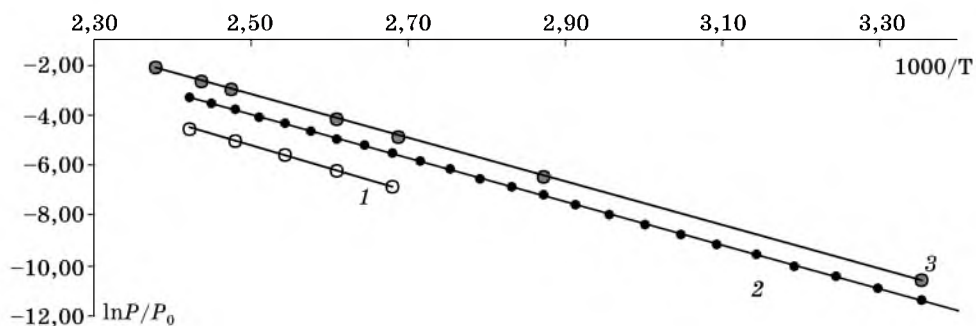


Рис. 1. Термическое разложение моногидрата CuSO_4 (реакция 1):
1 — по данным [6], $\ln P/P_0 = 16,983 - 8881/T$; 2 — наш расчет по термодинамическим данным [13], $\ln P/P_0 = 17,81 - 8709/T$; 3 — по данным [12], $\ln P/P_0 = 18,471 - 8671/T$

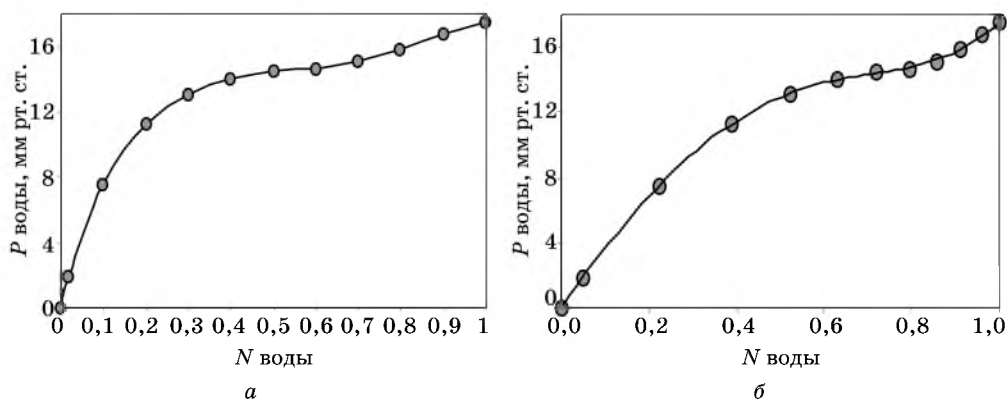


Рис. 2. Зависимость давления пара воды над этанолом от концентрации H_2O при $20\text{ }^\circ C$:
 а — по данным [14], б — по данным [15]

эти данные ошибочны. На рис. 2, б представлена эта же зависимость по данным [15]. В этом случае закон Рауля соблюдается. Величины давления паров воды в обеих работах одинаковы, но в [14] ошибочно указаны молярные проценты вместо массовых.

Вблизи чистого этанола для воды хорошо соблюдается закон Генри:

$$P(H_2O)/P_0 = 0,050 \cdot N(H_2O). \quad (2)$$

Таким образом, при использовании в качестве осушителя безводного $CuSO_4$ и при достижении равновесия реакции (1) содержание воды в $N(H_2O)$ (этанол) должно составлять $1,4 \cdot 10^{-4}$. Это соответствует массовой доле (ω) воды в спирте, равной $5,5 \cdot 10^{-5}$. Таким образом, в соответствии с имеющимися тензиметрическими и термодинамическими данными осушенный с помощью безводного $CuSO_4$ этанол должен содержать всего 0,004 об. % воды. Этот результат отличается от полученных экспериментальных данных в несколько десятков раз.

Можно предположить три возможные причины таких расхождений.

1. Неточность исходных термодинамических данных. Расчеты показывают, что эта ошибка не может превысить множителя 3.

2. Образование на поверхности частиц безводного сульфата меди высокодисперсной фазы моногидрата, как это было недавно предположено для хлоридных систем меди и марганца [12]. В этом случае дисперсность сульфата меди после осушки спирта должна возрасти. Действительно, удельная поверхность этого вещества найдена равной $11,2 \pm 0,4\text{ м}^2/\text{г}$ (исходный сульфат — $4,2 \pm 0,2\text{ м}^2/\text{г}$). Таким образом, нами впервые получено прямое экспериментальное свидетельство образования высокодисперсной фазы в процессах гидратации безводных солей. Однако и это явление не может полностью объяснить наблюдающиеся расхождения.

3. Решающим фактором оказывается малая скорость установления равновесия в изучаемой системе. Для обработки данных по кинетике топохими-

ческого процесса сушки мы использовали уравнение Ерофеева-Авраами. В соответствии с расчетами по этому уравнению 85 % воды поглощается за время менее 1 с, 95 % — за сутки, а дальше скорость резко снижается. Так, 97 % воды поглощается почти за 1 год, а 98 % — за 20 лет. При этом содержание воды в спирте должно снизиться всего до 0,1%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляченко О. Г., Поляченко Л. Д., Дудкина Е. Н. и др. // К 30-летию МГУП: Сб. научн. тр. Минск : Изд. Центр БГУ, 2003. С. 67—75.
2. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. М. : Химия, 1973. 717 с.
3. Стабников В. Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. М.: Пищ. пром., 1969. 456 с.
4. Берлин А. Я. Техника лабораторных работ в органической химии. М.: Химия, 1973. 366 с.
5. Козловская Е. И., Жогальский А. Н., Поляченко Л. Д. и др. // Материалы 3 Междунар. науч.-техн. конф. «Техника и технология пищевых производств», МГТИ. Могилев, 2002. С. 282—283.
6. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.
7. Gmelins Handbuch der Anorg // Chem. 8 Auflage, System-Nummer 60, Kupfer, Teil B — Lieferung 1, 1958. S. 500 — 567.
8. Кургинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.
9. Galwey A. K. // Thermochim. Acta. 2000. Vol. 355. P. 181—238.
10. Пахоменко А. Н., Иорбалиди А. А., Поляченко Л. Д. и др. // Свиридовские чтения. Минск : БГУ, 2005. Вып. 2. С. 32—35.
11. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
12. Polyachenok O. G., Dudkina E. N., Branovitskaya N. V. et al. // Thermochim. Acta. 2008. Vol. 467. P. 44—53.
13. 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.
14. Справочник химика. М.; Л.: Химия, 1965. Т. 3. 1008 с.
15. Стабников В. Н., Ройтер И. М., Процюк Т. Б. Этиловый спирт. М.: Пищ. пром., 1976. 272 с.

УДК 541.49+547(564.4+565.2)

Т. В. КОВАЛЬЧУК, Н. В. ЛОГИНОВА, А. Т. ГРЕСЬ,
Г. И. ПОЛОЗОВ, Н. П. ОСИПОВИЧ,
А. А. ЧЕРНЯВСКАЯ, Р. А. ЖЕЛДАКОВА, О. И. ШАДЫРО

БИОАКТИВНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Co(II), Ni(II) И Zn(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ДИФЕНОЛОВ

Одной из актуальных проблем современной химии является синтез субстанций и разработка эффективных лекарственных препаратов для борьбы с микробными и паразитарными инфекционными заболеваниями, которые являются причиной 20 % летальных исходов [1]. В этой связи первостепенное значение приобретает поиск и разработка новых лекарственных средств