

Химия

УДК 541.11.532:546.562

К.Р. ГРИГОРЯН, М.С. ЕНГИБАРЯН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ CuCl_2 В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Методами калориметрии, вискозиметрии и электропроводности изучены концентрированные растворы CuCl_2 (0,01–0,06 моль/л) в смешанных растворителях вода–диметилсульфоксид, вода–диэтилсульфоксид, вода–ацетон при 298K и содержании неводного компонента, доходящего до 0,4 мольной доли.

Физико-химические свойства этих систем зависят как от сольватированного состояния ионов, так и от структурных особенностей смешанного растворителя.

Сольватация ионов в водно-органических смешанных растворителях определяется не только ион-ионными и ион-молекулярными, но и межмолекулярными взаимодействиями, которые в большой степени зависят от характера органического компонента смешанного растворителя. Изменение состава последнего отражается на состоянии сольватированных ионов и влияет на конкурирующие взаимодействия, происходящие между частицами [1]. С другой стороны, характер этих взаимодействий зависит и от концентрации растворенного вещества. В работах [2–4] опубликованы данные по термодинамическому и спектральному анализу сольватации лития, меди (II), алюминия (III) в воде, диметилсульфоксиде (ДМСО) и их смесях во всем интервале составов смешанного растворителя при малых содержаниях электролита. Согласно этим работам, при переходе от воды к водно-сульфоксидным растворам энергетически более выгодным становится взаимодействие Cu^{2+} с ДМСО, что хорошо согласуется с выводами авторов работ [5, 6].

Координирующие (донорно-акцепторные) свойства смешанного растворителя главным образом зависят от типа и концентрации органического составляющего водно-органического смешанного растворителя. Для выяснения особенностей сольватационных процессов в зависимости от типа органи-

ческого вещества и от концентрации электролита в настоящей работе нами изучены физико-химические свойства концентрированных растворов CuCl_2 в смешанных водно-органических растворителях, где в качестве органического компонента взяты ДМСО, диэтилсульфоксид (ДЭСО), ацетон.

Экспериментальная часть. Измерения энтальпий растворения хлорида меди (II) проводили на адиабатическом калориметре «Pan 1455 Solution Calorimeter». Константу калориметра определяли по растворению TRIS [трис-(гидроксиметил)-аминиметана] в воде. Электропроводность измеряли на приборе «Hewlett Packard 4265B», а относительную вязкость с помощью вискозиметра «Уббелоде». Растворы термостатировали 10–15 минут. Все измерения проводили при 298K. Полученные данные были обработаны с использованием программы Origin 5.0. Приведенные значения измеренных величин представляют собой среднее значение из трех-пяти опытов с точностью до 0,5%. Содержание органического компонента варьировалось до 0,4 мольной доли (м.д.). Область концентраций CuCl_2 составляла 0,01–0,06 моль/л. Использовали хлорид меди ч.д.а. ДМСО и ацетон очищали по методике, описанной в [1]. ДЭСО синтезировали и очищали согласно [7].

Обсуждение результатов.

Система CuCl_2 -ДАСО- H_2O . Калориметрическим методом определены интегральные энтальпии растворения CuCl_2 в воде и смешанном растворителе вода-ДМСО. Результаты приведены на рис. 1, откуда видно, что ход кривых не меняется с увеличением содержания CuCl_2 . При переходе от воды к водно-сульфоксидным растворам с повышением концентрации ДМСО наблюдается рост экзотермичности растворения CuCl_2 . Это свидетельствует о том, что процесс пересольватации ионов происходит постепенно во всем интервале составов смешанного растворителя.

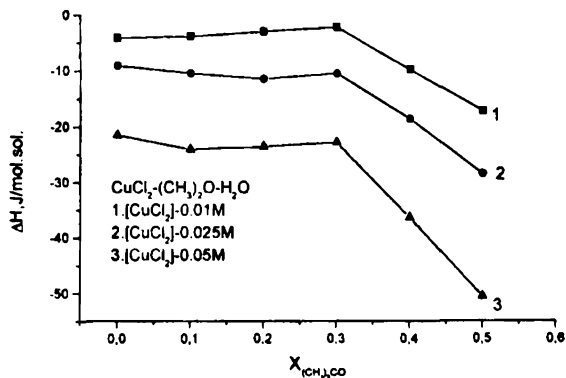


Рис. 1. Изотермы зависимости энтальпии растворения CuCl_2 в системе H_2O -ДМСО от м. д. ДМСО.

В таблице приведены концентрационные зависимости электропроводности и вязкости систем CuCl_2 -ДМСО- H_2O и CuCl_2 -ДЭСО- H_2O . С повышением концентрации электролита электропроводность и вязкость этих систем увеличиваются. Повышение же концентрации диалкилсульфоксида (ДАСО) приводит к уменьшению электропроводности и увеличению

вязкости, причем с ростом концентрации CuCl_2 ход кривых становится резким в смесях, более богатых ДАСО ($X_{\text{ДАСО}} > 0,2$). Дальнейшее повышение концентрации ДАСО способствует увеличению концентрации контактных ионных пар $\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}^-$ и выделению комплекса $\text{CuCl}_2-2\text{ДАСО}$ в виде осадка. Структура и состав комплекса исследованы методами ИК-спектроскопии, а элемент анализа — по методике, описанной в [8]. Этот процесс отражается и

на общей электропроводности систем, которая снижается до определенного предельного уровня. Однако в системе $\text{CuCl}_2\text{-ДЭСО-H}_2\text{O}$ изменения электропроводности и вязкости более значительны. Возможно, это в случае ДЭСО связано с увеличением радиуса сольватированного иона.

Значения удельной электропроводности и вязкости систем
 $\text{CuCl}_2\text{-ДМСO-H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl}_2\text{-ДЭСО-H}_2\text{O}$

$[\text{CuCl}_2]=0,01\text{M}$

Мольная доля ДАСО	ДМСО		ДЭСО	
	η_{rel}	$\kappa \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	η_{rel}	$\kappa \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$
0	0,97	4,27	0,97	4,25
0,1	1,87	2,04	3,55	1,00
0,2	2,66	1,14	6,25	0,50
0,3	3,14	0,91	7,93	0,25
0,4	3,38	0,80	8,56	0,05

Система $\text{CuCl}_2\text{-ацетон-H}_2\text{O}$. Для системы $\text{CuCl}_2\text{-ацетон-H}_2\text{O}$ определены интегральные энтальпии растворения CuCl_2 во всем интервале составов

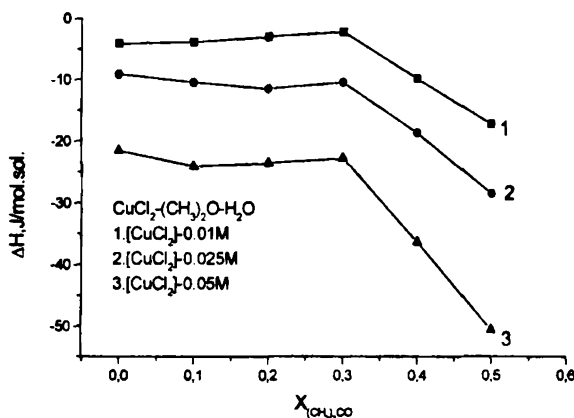


Рис. 2. Изотермы зависимости энтальпии растворения CuCl_2 в системе H_2O -ацетон от м. д. ацетона.

смешанного растворителя, которая, как видно из рис. 2, в концентрационном интервале до $X_{\text{ац}} \approx 0,3$ почти не меняется. Из этого можно заключить, что сольватные оболочки ионов формируются исключительно молекулами воды и не зависят от состава смешанного растворителя. Дальнейшее повышение концентрации ацетона приводит к резкому увеличению энтальпии растворения

CuCl_2 , что говорит о включении молекул ацетона в состав сольватной оболочки.

Как видно из рис. 3 ход кривых электропроводности не меняется с повышением концентрации CuCl_2 . Эти кривые характеризуются экстремумами в концентрационном интервале $X_{\text{ац}} = 0-0,1$. Согласно [9], в системе вода-ацетон при переходе от воды к ее смесям с малым содержанием ацетона ($X_{\text{ац}} \approx 0,05$) образуются клатраты типа $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$, которые с повышением концентрации ацетона разрушаются, чему способствует и повышение концентрации соли. Иначе происходит в смешанных растворителях вода-ДАСО. В [10] рассмотрены вопросы, связанные с ассоциированной структурой водных растворов ДАСО. Показано, что характер межмолекулярных взаимодействий зависит от концентрации ДАСО. При содержании ДАСО до

0,4м.д. структура смешанного растворителя обусловлена взаимодействиями вода–ДАСО, что и отражается на процессах сольватации CuCl_2 .

В водно-органических средах при низких концентрациях электролита на физико-химические свойства растворов влияет избирательная сольватация ионов. А в концентрированных растворах (CuCl_2 в водно-органических смешанных растворителях – H_2O –ДМСО, H_2O –ДЭСО, H_2O –ацетон) физико-химические свойства обусловлены как состоянием сольватированных ионов, так и структур-

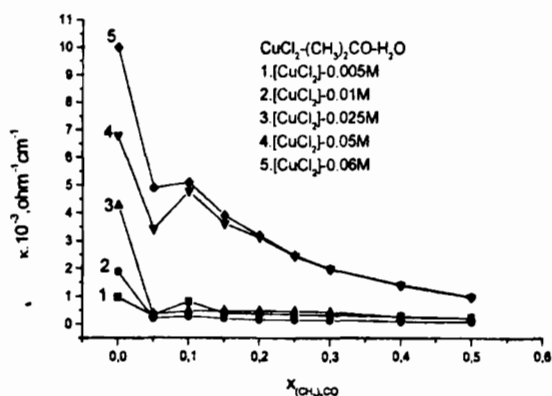


Рис. 3. Изотермы зависимости удельной электропроводности системы CuCl_2 – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ – H_2O .

ными особенностями этих растворителей. Различие в поведении диалкилсульфоксидов и ацетона, по-видимому, связано с тем, что по своей активности в спектрохимическом ряду последний уступает воде, ДМСО и ДЭСО.

Работа выполнена в рамках проекта А–199–99.

Кафедра физической и коллоидной химии

Поступила 04.04.2002

ЛИТЕРАТУРА

1. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Изд-во Мир, 1984, с. 256.
2. Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А. – Ж. физ. химии, 1993, т. 67, № 9, с. 1776–1778.
3. Markarian S.A., Stockhausen M. – Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 2000, v. 214, № 2, s.139–147.
4. Маркарян Ш.А., Григорян К.Р., Арутюнян Р.С. – Ж. физ. химии, 1995, т. 69, № 6, с.990–993.
5. Cox V.G., Natarajan R.G. – Chem. Soc. Faraday Trans., 1979, v. 75, № 1, p. 1780.
6. Fuches R., Jones J.R. – Anal. Calorim., 1977, v. 4, p. 227.
7. Маркарян Ш.А., Тадевосян Н.Ц. Получение и очистка диэтилсульфоксида. Патент РА, № Р20000141.
8. Коновалов Л.В., Кукушкин Ю.Н. – Координац. химия, 1997, т. 23, № 12, с. 942–945.
9. Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. – Химия и хим. технология, 1978, т. 21, №5, с. 679–683.
10. Маркарян Ш.А., Арутюнян Р.С., Григорян В.В., Бейлерян Н.М. – Химия и хим. технология, 1985, т. 28, № 5, с. 679–683.

ՋՈՒՐ-ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԽԱՌԸ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ՊՂՆՁԻ (II)
ՔԼՈՐԻԴԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԻԿ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Կալորիմետրական, էլեկտրահաղորդականության և մածուցիկաչափական մեթոդներով ուսումնասիրվել են պղնձի (II) քլորիդի կոնցենտրիկ լուծույթները ($0,01-0,06 \text{ mol/l}$) ջուր-դիմեթիլսուլֆոքսիդ (ԴՄՍՕ), ջուր-դիէթիլսուլֆոքսիդ (ԴԷՍՕ), ջուր-ացետոն խառը լուծիչներում 298 K -ում օրգանական բաղադրամասի մինչև $0,4$ մոլային բաժին պարունակության դեպքում:

Այս համակարգերի ֆիզիկաքիմիական հատկությունները կախված են ինչպես իոնների սովատացված վիճակից, այնպես էլ խառը լուծիչի կառուցվածքից:

K.R. GRIGORIAN, M.S. ENGIBARIAN

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CuCl_2 CONCENTRATED
SOLUTIONS IN H_2O -ORGANIC SOLVENT MIXED SOLUTIONS

Summary

By calorimetric, viscosimetric and electroconductometric methods concentric solutions of CuCl_2 ($0.01-0.06 \text{ mol/l}$) in H_2O -dimethylsulphoxide, H_2O -diethylsulphoxide, H_2O -acetone mixed solutions have been investigated at 298 K .

Physicochemical properties of these systems depend not only on solvated state of ions, but on structural peculiarities of mixed solvent too.