

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРОЦЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ И ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

В.А. Фёдоров, В.П. Твердохлебов, Ф.А.Бурюкин*

Прямым калориметрическим методом измерены тепловые эффекты растворения ферроцена (Fes) в смешанных растворителях (СР): вода-диметилформамид (ДМФА) и вода-диметилсульфоксид (ДМСО). Проведены денсиметрические и вискозиметрические исследования систем Fes-СР при различных температурах и некоторых составах СР.

Для оптимизации методов получения Fes в неводных апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО) с небольшим содержанием воды необходимы данные по поведению Fes в этих растворителях и их смесях с водой (при небольшом содержании последней). Ранее нами была исследована политермическая растворимость Fes в данных СР в области составов, богатых водой. Однако относительно малая растворимость Fes в этих условиях (менее $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) не позволяла использовать другие физико-химические методы, исследования. В настоящей работе изучена растворимость Fes в чистых ДМФА и ДМСО и их смесях с водой при мольной доле последней (N_{H_2O}), равной 0-0.5. В этих условиях определена теплота растворения Fes, плотность растворов и их вязкость при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения опытов по растворимости Fes приведена в работах [1,2]. Опытные данные представлены в табл. 1. Они хорошо аппроксимируются уравнениями:

$$\lg S(\text{ДМФА}) = -0.3604 - 1.5696N_{H_2O} - 0.7609N_{H_2O}^2 \quad (\Sigma \delta^2 = 13.81 \cdot 10^{-4}), \quad (1)$$

$$\lg S(\text{ДМСО}) = -0.8185 - 0.8062N_{H_2O} - 2.3279N_{H_2O}^2 \quad (\Sigma \delta^2 = 6.57 \cdot 10^{-4}). \quad (2)$$

Теплоты растворения Fes в СР были определены прямым калориметрированием при температурах 25, 40 и 55°C. Нами был использован калориметр, описание которого дано в работе [3]. При этом было показано (табл. 2), что тепловой эффект растворения не зависит от величины взятой навески Fes (m_{Fes}). В табл. 3 приведены усреднённые (по навескам) данные по изменению энтальпии (ΔH) растворения Fes при различных температурах и составах СР. Опытные данные по ΔH в зависимости от мольной доли воды хорошо аппроксимируются уравнениями (при 25°C):

$$\Delta H (H_2O\text{-ДМФА}) = 14.966 + 10.346N_{H_2O}, \quad (3)$$

$$\Delta H (H_2O\text{-ДМСО}) = 17.460 + 8.047N_{H_2O}. \quad (4)$$

Дополнительно были проведены денсиметрические и вискозиметрические исследования рассмотренных выше систем. Измерения плотности (ρ) проводили с помощью вибрационно-резонансного метода [4], позволяющего измерять плотность с погрешностью ± 0.00001 . Вязкость растворов (η) определяли с помощью капиллярного вискозиметра типа Уббелодде с висязим уровнем. Прибор проверяли по ряду растворителей с известными значениями вязкости. Результаты измерения плотности и вязкости приведены в табл. 4-5.

*© В.А. Фёдоров, Красноярский государственный университет; В.П. Твердохлебов, Ф.А. Бурюкин, Сибирский государственный технологический университет, 2004.

Таблица 1

Растворимость Feс ($\pm 0.01-0.02$ лог. ед) в смеси H₂O-ДМФА и H₂O-ДМСО при 25°C
и различных концентрациях ДМФА и ДМСО

Концентрация, мол. доли			Концентрация, мол. доли		
H ₂ O	ДМФА		H ₂ O	ДМСО	
0.518	0.482	1.37	0.497	0.503	1.80
0.323	0.677	0.959	0.305	0.695	1.26
0.244	0.756	0.837	0.256	0.744	1.19
0.200	0.800	0.652	0.202	0.798	1.06
0.152	0.848	0.630	0.142	0.858	0.976
0.099	0.901	0.493	0.099	0.901	0.967
0.061	0.939	0.454	0.038	0.962	0.842
0.00	1.00	0.382	0.00	1.00	0.806

Таблица 2

Энтальпии растворения Feс при различных концентрациях раствора
для некоторых составов смешанного растворителя

Δm , моль/кг	m , моль/кг	$\Delta H(m_1-m_2)$, кДж /моль	ΔH^m , кДж/моль
ДМФА, N=1.0, 1=25°C			
0.01285	0.01285	14.99 $\pm$ 0.12	14.99 $\pm$ 0.12
0.01832	0.01832	15.06 $\pm$ 0.13	15.06 $\pm$ 0.12
0.01741	0.03573	14.85 $\pm$ 0.12	14.96 $\pm$ 0.12
0.02530	0.06103	15.11 $\pm$ 0.12	15.02 $\pm$ 0.12
0.02454	0.08557	15.07 $\pm$ 0.12	15.03 $\pm$ 0.12
ДМСО, N=0.9, 1=25°C			
0.01742	0.01742	18.26 $\pm$ 0.12	18.26 $\pm$ 0.12
0.02046	0.02046	18.27 $\pm$ 0.11	18.27 $\pm$ 0.11
0.02328	0.04374	18.23 $\pm$ 0.11	18.25 $\pm$ 0.11
ДМФА, N=0.677, 1=55°C			
0.01353	0.01353	20.54 $\pm$ 0.15	20.54 $\pm$ 0.15
0.01592	0.02945	20.70 $\pm$ 0.15	20.63 $\pm$ 0.15
0.01598	0.01598	20.61 $\pm$ 0.15	20.61 $\pm$ 0.15

Таблица 3

Энтальпии растворения Feс в смесях воды с ДМФА и ДМСО

	Мольная доля			Мольная доля		
	H ₂ O	ДМФА		H ₂ O	ДМСО	
	0.0	1.0	15.02 $\pm$ 0.12	0.0	1.0	17.45 $\pm$ 0.14
	0.1	0.9	15.92 $\pm$ 0.13	0.1	0.9	18.26 $\pm$ 0.14
	0.2	0.8	17.04 $\pm$ 0.14	0.2	0.8	19.11 $\pm$ 0.14
	0.323	0.677	18.33 $\pm$ 0.14	0.305	0.695	19.89 $\pm$ 0.15
	0.0	1.0	16.20 $\pm$ 0.13	0.0	1.0	18.12 $\pm$ 0.14
	0.1	0.9	16.95 $\pm$ 0.13	0.1	0.9	18.92 $\pm$ 0.14
	0.2	0.8	18.25 $\pm$ 0.14	0.2	0.8	20.06 $\pm$ 0.14
	0.323	0.677	19.51 $\pm$ 0.15	0.305	0.695	20.98 $\pm$ 0.15
	0.0	1.0	17.03 $\pm$ 0.13	0.0	1.0	19.01 $\pm$ 0.14
	0.1	0.9	18.00 $\pm$ 0.14	0.1	0.9	20.17 $\pm$ 0.15
	0.2	0.8	19.32 $\pm$ 0.14	0.2	0.8	21.23 $\pm$ 0.17
	0.323	0.677	20.61 $\pm$ 0.15	0.305	0.695	22.49 $\pm$ 0.18
	0.518	0.482	22.73 $\pm$ 0.18	—	—	—

Таблица 4

Плотность растворов Feс в ДМФА, ДМСО и их смесях с водой

Мол. доля		Мол. доля Fec	Температура			$-\frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$
H ₂ O	орг.комп.		25°C	30°C	35°C		
Система H ₂ O-ДМФА							
0.0	1.0	0	0.9441	0.9396	0.9349	9.2±0.2	9.7±0.2
		0.00784	0.95015	0.9454	0.9405	9.7±0.2	10.2±0.2
		0.0119	0.9534	0.9483	0.9434	10.0±0.2	10.5±0.2
		0.0251	0.9642	0.9579	0.9527	12.2±0.7	12.7±0.7
		0.0306	0.9689	0.9619	0.9566	12.3±1.7	12.7±1.7
0.338	0.662	0	0.9641	0.9594	0.9550	9.1±0.3	9.4±0.3
		0.00297	0.9664	0.9615	0.9569	9.5±0.3	9.8±0.3
		0.00413	0.9676	0.9627	0.9580	9.6±0.2	9.9±0.2
		0.00566	0.9690	0.9643	0.9601	8.9±0.5	9.2±0.5
0.507	0.493	0	0.9764	0.9724	0.9680	8.4±0.4	8.6±0.4
		0.000710	0.9771	0.9728	0.9682	8.9±0.3	9.1±0.3
		0.00170	0.9786	0.9737	0.9693	9.3±0.5	9.5±0.5
0.641	0.359	0	0.9872	0.9830	0.9785	8.7±0.3	8.8±0.3
		0.000512	0.9878	0.9832	0.9788	9.0±0.2	9.1±0.2
Система H ₂ O-ДМСО							
0.0	1	0	1.0952	1.0902	1.0856	9.6±0.4	8.8±0.4
		0.00247	1.0966	1.0920	1.0868	9.8±0.6	8.9±0.6
		0.00506	1.0981	1.0931	1.0881	10.0±0.1	9.1±0.1
		0.00723	1.0991	1.0940	1.0893	9.8±0.4	8.9±0.4
		0.00997	1.1004	1.0956	1.0908	9.6±0.1	8.7±0.1
0.383	0.617	0	1.0986	1.0943	1.0897	8.9±0.3	8.1±0.3
		0.00215	1.0991	1.0945	1.0898	9.3±0.1	8.5±0.1
		0.00331	1.0996	1.0948	1.0902	9.4±0.2	8.5±0.2
		0.00409	1.0999	1.0950	1.0905	9.4±0.2	8.5±0.2
0.567	0.433	0	1.0971	1.0926	1.0882	8.9±0.1	8.1±0.1
		0.000545	1.0972	1.0928	1.0885	8.7±0.1	7.9±0.1

Таблица 5

Вязкость растворов Feс в ДМФА, ДМСО и их смесях с водой

Мол. доля		Мол. доля Fec	Температура			ΔH^* , кДж/моль	ΔH^* (ср), кДж/моль
H ₂ O	орг.комп.		25°C	40°C	55°C		
Система H ₂ O-ДМФА							
0.0	1	0	0.8461	0.6785	0.5692	11.00±0.30	9.61±0.16
		0.00784	0.8577	0.7245	0.6241	8.81±0.02	
		0.0306	0.8892	0.7513	0.6423	9.01±0.16	
0.338	0.662	0	1.366	1.049	0.8361	13.61±0.07	13.71±0.09
		0.00297	1.373	1.049	0.8374	13.72±0.17	
		0.00566	1.378	1.056	0.8379	13.79±0.02	
0.507	0.493	0	1.910	1.361	1.022	17.34±0.17	17.42±0.16
		0.00170	1.913	1.360	1.018	17.49±0.15	
Система H ₂ O-ДМСО							
0.0	1	0	1.799	1.367	1.087	13.97±0.18	14.05±0.12
		0.00247	1.800	1.373	1.088	13.96±0.07	
		0.00506	1.814	1.387	1.089	14.14±0.12	
		0.00997	1.818	1.381	1.093	14.11±0.11	
0.383	0.617	0	2.581	1.836	1.374	17.48±0.14	17.52±0.12
		0.00409	2.570	1.828	1.364	17.56±0.09	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с табл. 1 увеличение содержания воды в СР приводит к монотонному уменьшению растворимости. Последняя аппроксимируется квадратичным уравнением $-\lg S = -(a + bN_{H_2O} + cN_{H_2O}^2)$. Подставив это уравнение для расчёта изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) при растворении Feс, получим:

$$\Delta G = -2.3RT \lg S = 2.3RT \cdot (a + bN_{H_2O} + cN_{H_2O}^2). \quad (5)$$

В сочетании с уравнениями (1) и (2), а также уравнениями (3), (4) для ΔH растворения Feс рассчитали величину $T\Delta S$:

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G, \quad (6)$$

при этом получили

$$T\Delta S (\text{H}_2\text{O}-\text{ДМФА}) = 12.91 + 1.39N_{\text{H}_2\text{O}} - 4.34N_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad (7)$$

и

$$T\Delta S (\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}) = 12.79 + 3.45N_{\text{H}_2\text{O}} - 13.28N_{\text{H}_2\text{O}}^2. \quad (8)$$

Рассчитанные значения ΔH , ΔG и $T\Delta S$ растворения Feс в СР при 25°C представлены на рисунке. Как видно, до $N_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.4$ вклад $T\Delta S$ практически не изменяется и, что важно, на наш взгляд, практически одинаков для H_2O -ДМФА и H_2O -ДМСО. По-видимому, это свидетельствует о том, что изменение ΔS связано только лишь с энтальпией разрушения кристаллической решётки Feс, а Feс не взаимодействует химически с компонентами СР.

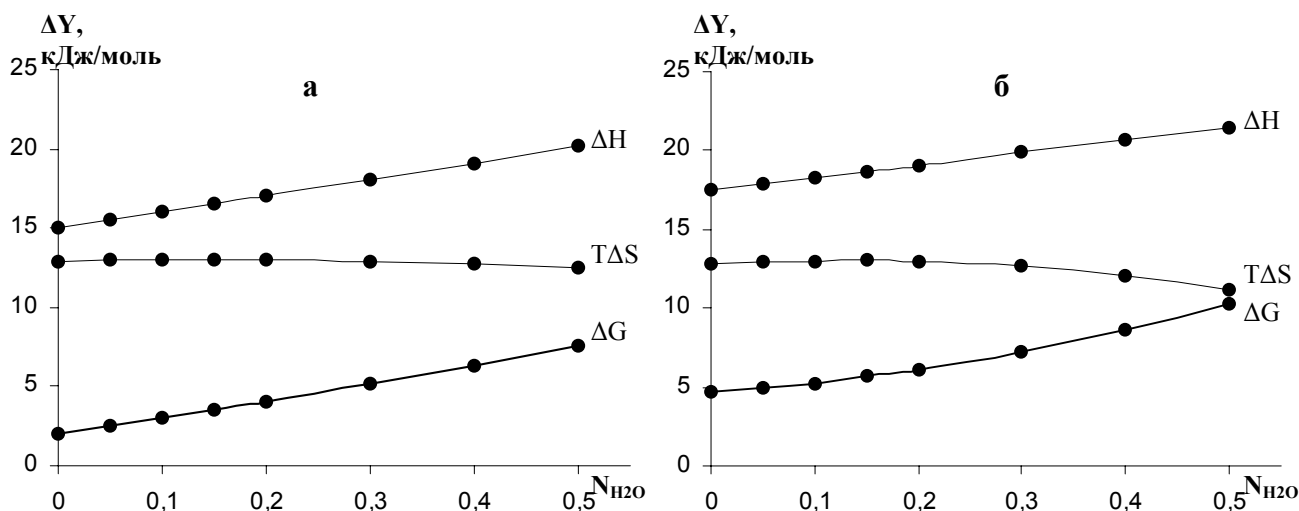


Рис. Термодинамические параметры растворения Feс в смесях H_2O -ДМФА (а) и H_2O -ДМСО (б)

Тепловой эффект растворения не зависит от $m_{\text{Feс}}$, что говорит об отсутствии взаимодействия Feс-Feс. Изменение энтальпии растворения Feс в чистом ДМСО (17.46) несколько больше, чем в чистом ДМФА (14.97), что можно связать с более сильным взаимодействием ДМСО-ДМСО по сравнению с ДМФА-ДМФА. С увеличением $N_{\text{H}_2\text{O}}$ эндотермичность растворения Feс возрастает в обоих СР, но в большей степени в H_2O -ДМФА, что свидетельствует о большей прочности водородных связей H_2O -ДМФА ($\partial\Delta H / \partial m_{\text{Feс}} = 10.35$ и 8.05 для H_2O -ДМФА и H_2O -ДМСО соответственно). Косвенно это подтверждается более высоким темпом возрастания ΔC_p с ростом $N_{\text{H}_2\text{O}}$ в H_2O -ДМФА.

Анализ данных по плотности (табл. 4) показывает, что с увеличением концентрации Feс и уменьшением температуры плотность увеличивается. Зависимость плотности от концентрации в большей степени выражена для системы H_2O -ДМФА. При добавлении воды зависимость ρ - $N_{\text{H}_2\text{O}}$ может быть представлена квадратичным уравнением, при этом наблюдается более сильная зависимость от температуры. Для чистого ДМСО и смесей H_2O -ДМСО концентрационная зависимость (от $m_{\text{Feс}}$) выражена в меньшей степени, соответствующая количественная взаимосвязь может быть представлена квадратичным уравнением.

Коэффициенты термического расширения (α), рассчитанные по уравнению (9), практически постоянны для системы H_2O -ДМСО, наблюдается лишь небольшая тенденция к уменьшению с ростом $N_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right). \quad (9)$$

В то же время для H_2O -ДМФА значения α заметно уменьшаются при переходе от чистого ДМФА к смесям с водой и затем мало изменяются.

Данные по температурной зависимости вязкости (табл. 5) были использованы для расчёта энергии активации вязкого течения (ΔH^*).

$$\Delta H^* = 2.3R \frac{\partial \lg \eta}{\partial \frac{1}{T}}. \quad (10)$$

При этом оказалось, что значения ΔH^* практически не зависят от концентрации Fec, хотя сама вязкость с увеличением m_{Fec} возрастает.

С добавлением воды ΔH^* увеличивается, причём в большей степени для H_2O -ДМФА. Это подтверждает высказанное ранее предположение о большей прочности связей H_2O -ДМФА в сравнении с H_2O -ДМСО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фабинский П.В. Растворимость ферроцена и диметил-ферроценилкарбинола в смесях воды с этанолом и изопропанолом / П.В.Фабинский и др. // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73. – № 9. – С. 1577-1580.
2. Фабинский П.В. Термодинамика растворения ферроцена и некоторых ферроценилкарбинолов в воде / П.В.Фабинский и др. // Журн. координ. химии. – 1997. – Т. 23 – № 5. – С. 366 – 367.
3. Кинчин А.Н. Калориметрическая установка с безжидкостной термостатирующей оболочкой для измерения теплот растворения веществ при низких температурах / А.М. Колкер, Г.А. Крестов // Журн. физ. химии. – 1986. – Т. 60. – С. 782-783.
4. Абросимов В.К. Экспериментальные методы химии растворов: Денсиметрия, вискозиметрия, кондуктометрия и другие методы / В.К.Абросимов и др. – М.: Наука, 1997. – 351 с.

PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF FERROCEN IN DIMETHYL FORMAMIDE AND DIMETHYL SULFOXIDE AND ITS MIXTURES WITH WATER

V.P. Tverdokhlebov, V.A. Fedorov, F.A. Buryukin

Abstract

The direct calorimetry method measures thermal effects of dissolving ferrocen (Fee) in the mixed solvents (MS): water-dimethyl formamide and water-dimethyl sulfoxide. The densimetry and viscometry investigations of systems Fec-MS are carried at various temperatures and some structures of MS.