

A.K. МАМЫРБЕКОВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ДМСО – НИТРАТ МЕДИ(II)

Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, г. Шымкент

*Изучены физико-химические свойства: плотность, динамическая вязкость и показатель преломления системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в интервале концентраций 0,01-2 М при температуре 298 К. Показатель преломления растворов нитрата меди(II) в диметилсульфоксиде (ДМСО) измерен в интервале температур 288-318 К. Аналитическим методом рассчитаны избыточные и парциальные мольные объемы растворителя и растворенного вещества для данной системы.*

ДМСО хорошо растворяет неорганические соли, в частности, нитраты [1]. Растворимость нитрата меди(II) в ДМСО не изучена. Взаимная растворимость воды и ДМСО неограничена. Избыточный отрицательный заряд кислорода молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  обуславливает образование водородной связи как с растворенными в ДМСО молекулами, содержащими атомы водорода, так и с Н-атомами метильных групп молекулы ДМСО. Поэтому жидкий ДМСО характеризуется определенной структурированностью, легко разрушаемой при температурах около 30°C. Введение в ДМСО небольших количеств воды приводит, как предполагается в [2], к разрушению непрочных гомомолекулярных ассоциатов и образованию гетеромолекулярных ассоциатов или комплексов  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , устойчивых при невысоких температурах. С ростом температуры выше 30°C силы водородной связи заметно ослабевают и ассоциаты начинают разрушаться. Молекулы ДМСО, как катионотропные, образуют довольно прочные комплексы с ионами меди(II) с координационным числом от 2 до 4. Имеются сведения об образовании в присутствии воды устойчивых ионов-комплексов  $[(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{NO}_3]$ , в которых атом азота связан непосредственно с серой, хотя в более ранней литературе [3] возможность такой связи отрицается. В обзоре [4] указывается на существование комплексов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot m\text{DMCO}$ , где  $m=2-4$ .

В данной работе изучены изменения плотности, вязкости и показателя преломления в зависимости от концентрации растворенного вещества при 298 К. Показатель преломления системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  измерен в широком интервале температур 288-318 К.

Предварительные наши эксперименты показали практически полную нерастворимость безводного нитрата, как и сульфата и хлорида меди, в чистом ДМСО. Присутствие же воды, входящей в состав кристаллогидрата, обуславливает хорошую растворимость в ДМСО.

Кристаллогидрат нитрата меди синтезировали по методике [5], затем перекристаллизовывали из водного раствора, ДМСО перегоняли под вакуумом ( $n_D=1,4816$ ,  $\rho_4=1,0764 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ). Показатель преломления изучаемых растворов измеряли с помощью универсального лабораторного рефрактометра УРЛ модели 1, класса точности 5-10<sup>-5</sup> плотность определяли пикнометрически с погрешностью  $\pm 0,5 \text{ кг}/\text{м}^3$ , вязкость – капиллярным вискозиметром  $d=0,59 \text{ мм}$ . Все измерения проведены при постоянных температурах, поддерживаемых с помощью термостата UTU-4 с точностью 0,5°C.

По мере повышения концентрации соли в системе ДМСО-нитрат меди, таким образом, увеличивается содержание воды, входящей в состав кристаллогидрата, и система фактически представляет собой ДМСО –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Присутствие небольших количеств (приблизительно до 10 мол.%) воды особенно не сказывается на физико-химических параметрах диметилсульфоксидных растворов, существенно облегчая растворимость соли.

Показатель преломления и плотность раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО повышается по мере увеличения в нем содержания соли (рис. 1). Изотермы зависимости показателя преломления от концентрации раствора нитрата меди(II) в ДМСО выражаются ломанными прямыми (кривые 1-5), описываемые уравнением:

$$n = n_0 + b \cdot \lg C, \quad (1)$$

где  $n_0$  - стандартный показатель преломления раствора, полученный экстраполяцией  $n$ ,  $\lg C$  – прямой к значению  $C = 1 \text{ M}$ ,  $b$  – наклон прямой. Значения  $n_0$  и  $b$ , внесенные в таблицу 1, получены обработкой опытных данных методом наименьших квадратов на ЭВМ. Коэффициент корреляции для найденных величин во всех случаях не ниже 0,95 и доверительные уровни – 95%.

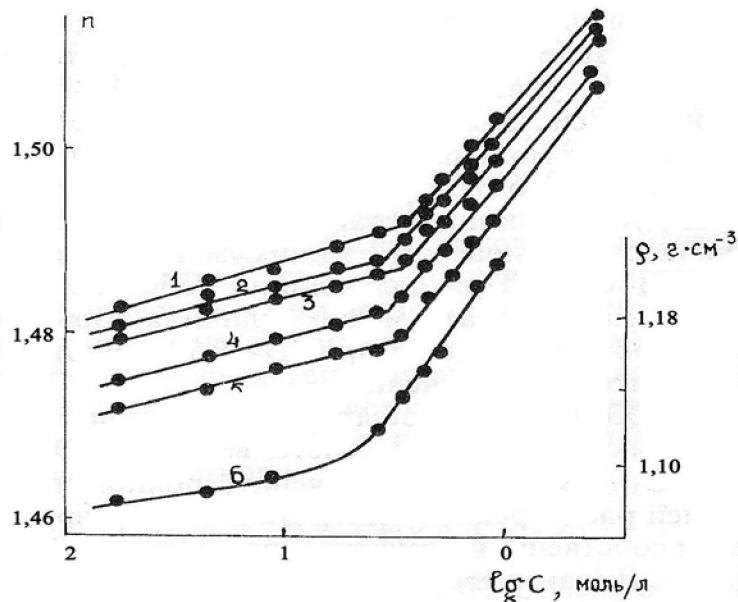


Рис. 1. Показатель преломления (1-5) и плотность (6) растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО в зависимости от концентрации соли меди при температурах К: 288 (1), 293 (2), 298 (3,6), 308 (4), 318 (5)

Таблица 1. Постоянные  $n_0$  и  $b$  уравнения (1) при различных температурах

T, K	В интервале концентраций $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			
	0,01-4 M		0,4-2,8 M	
	$n_0$	$b \cdot 10^3$	$n_0$	$b \cdot 10^3$
288	1,4948	7,176	1,5031	25,304
293	1,4915	6,176	1,5012	24,862
298	1,4902	6,375	1,4997	27,063
308	1,4861	6,850	1,4960	26,797
318	1,4811	5,690	1,4929	29,653

Относительный температурный коэффициент показателя преломления,

$$E_{n_0} = (\partial \lg n_0 / \partial T)_c = -2.70 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}, \quad (2)$$

найденный по данным таблицы, невелик в интервале температур 288-308 K и близок к  $E_n$  чистого ДМСО ( $-2,62 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ). Величина температурного коэффициента преломления растворов несколько возрастает по абсолютному значению в области более высоких температур (308-318 K) до  $-3,6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , что связано, очевидно, с разрушением собственной структурированности ДМСО. Ионизированное состояние нитрата меди в растворе и превалирующее влияние собственно ДМСО на оптические свойства системы обуславливают, по-видимому, и небольшой наклон  $n$ ,  $\lg C$  – изотермы ( $b=0,0068$ ) в области низких концентраций (до 0,4 M).

В более концентрированных (выше 0,4 M) растворах наклон  $n$ ,  $\lg C$  – изотерм, как видно на графике, повышается, что может быть объяснено укрупнением частиц электролита, вызванным ионной ассоциацией, усиливающейся, вероятно, с ростом температуры. В разбавленных растворах невелико и повышение плотности с ростом концентрации раствора при постоянной температуре 298 K (рис. 1, кривая 6). Переход к более концентрированным растворам (выше 0,4 M) приводит к более чем восьмикратному увеличению наклона  $\rho$ ,  $\lg C$  – прямой. Сильное повышение плотности раствора вызвано, вероятно, ионной ассоциацией электролита и образованием вышеупомянутых

гетеромолекулярных ассоциатов вследствие повышения концентрации раствора и накопления молекул воды, вводимых в составе кристаллогидрата.

Растворимость нитрата меди(II) в воде при 15 и 45°C составляет 4,4 и 5,3 М соответственно. Хорошо растворяется кристаллогидрат  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО. Мы ограничились изучением свойств диметилсульфоксидных растворов концентрацией 2,0.

Рассчитанные нами аналитическим методом избыточные и парциальные мольные объемы компонентов системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  представлены в таблице 2 и на рис. 2, 3. Как видно из рис. 2, парциальный мольный объем ДМСО уменьшается по мере введения второго компонента и кривая 1 (рис. 2) имеет более крутой вид, что можно объяснить переходом от одного типа структуры растворителя к другому. Парциальный мольный объем  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (рис. 2, кривая 2) в исследуемом интервале концентраций линейно возрастает с увеличением содержания соли в растворе, что, вероятно, связано с ионизацией растворенного нитрата меди и дальнейшей ионной ассоциацией. Значения избыточного объема ДМСО, как показано на рис. 3, отрицательны, что по-видимому, указывает на сжатие системы. Отклонение системы от идеальной тем больше, чем больше мольная доля второго компонента. Избыточный объем растворенного вещества в исследуемом концентрационном интервале вначале уменьшается, минимум наблюдается при  $X_2=0,06$ .

Таблица 2. Величины избыточных объемов системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$X_2$ – мольная доля нитрата меди	$V_1^E$	$V_2^E$
0,0013	-0,1200	-0,0704
0,0163	-0,1793	-0,7681
0,0313	-0,3394	-1,2589
0,0462	-0,5955	-1,5442
0,0612	-0,9426	-1,6362
0,0762	-1,3763	-1,5356
0,0912	-1,8917	-1,2471
0,1062	-2,4839	-0,7756
0,1211	-3,1486	-0,1256
0,1361	-3,8804	0,6972
0,1511	-4,6748	1,6888

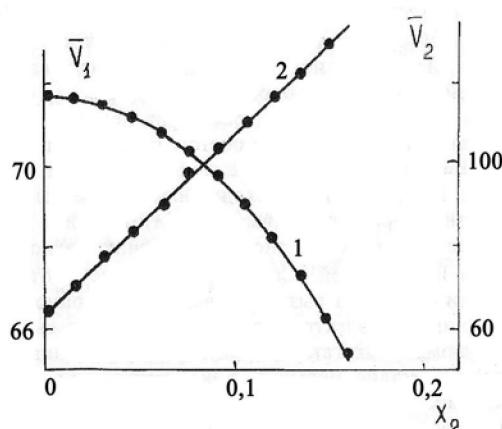


Рис. 2. Парциальные мольные объемы диметилсульфоксида (1) и тригидрата нитрата меди(II) (2) как функция состава. ( $X_2$  – мольные доли растворенного вещества) раствора при температуре 298 К

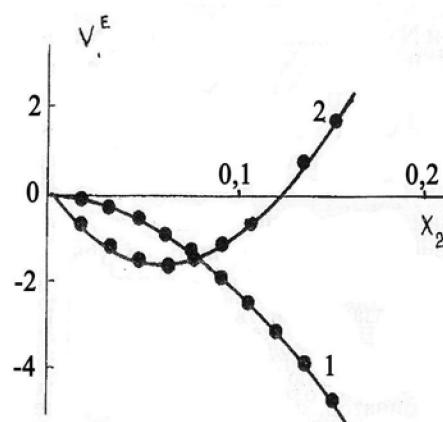


Рис. 3. Избыточные мольные объемы диметилсульфоксида (1) и тригидрата нитрата меди(II) (2) как функция состава ( $X_2$  – мольные доли растворенного вещества) раствора при температуре 298 К

При дальнейших добавках соли тригидрата нитрата меди величина избыточного объема растет и при  $X_2 > 0,12$  принимает положительные значения. Ход кривых избыточных и парциальных мольных объемов системы ДМСО- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можно объяснить полной ионизацией растворенного нитрата меди и разрушением собственной структуры растворителей.

Динамическая вязкость исследуемых растворов при температуре 298 К непрерывно увеличивается с ростом концентрации (рис. 4, кривая 1), особенно, когда содержание соли в растворе превышает 0,5 М. В интервале концентраций 0,01-0,75 М относительная вязкость растворов тригидрата нитрата меди в ДМСО при 298 К описывается уравнением Джонса-Дола

$$\eta_{отн} = 1 - 0.4 \cdot C^{1/2} + 2.4 \cdot C, \quad (3)$$

Положительное значение коэффициента (2,4) свидетельствует об упрочнении структуры жидкости [6]. Как следствие, с ростом концентрации раствора повышается энергия Гиббса активации вязкого течения  $\Delta G_\eta^\ddagger$  (рис. 4, кривая 2), определяемая по уравнению Эйринга [7]:

$$\eta = (h \cdot N / V_m) \cdot \exp(\Delta G_\eta^\ddagger / RT), \quad (4)$$

где  $h$  и  $N$  – постоянные Планка и Авогадро.

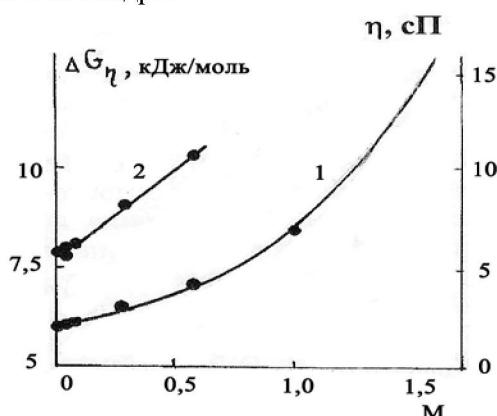


Рис. 4. Вязкость (1) и энергия Гиббса активации вязкого течения (2) растворов тригидрата нитрата меди(II) в ДМСО в зависимости от концентрации раствора при температуре 298 К

В заключение заметим, прежде всего, хорошую растворимость тригидрата нитрата меди(II) в ДМСО в интервале температур 288-318 К. В разбавленных растворах соль меди находится в полностью ионизированном состоянии. Сольватация ионов обуславливает разрушение собственной структуры ДМСО. Вводимые в составе кристаллогидрата молекулы  $H_2O$ , взаимодействуя посредством водородной связи с молекулами  $(CH_3)_2SO$ , приводят к образованию в системе гетеромолекулярных ассоциатов, количество и значение которых в перестройке структуры жидкой фазы повышаются с ростом концентрации раствора. Свойства растворов низких концентраций (менее 0,4 М) определяются в основном свойствами ДМСО. С ростом температуры выше 35°C и в разбавленных растворах разрушается структурированность органического растворителя, увеличивается подвижность ионов электролита, ослабляется влияние концентрации раствора на его оптические свойства – снижается и без того небольшая величина коэффициента  $b$  уравнения (1).

В растворах более высоких концентраций количество гетеромолекулярных ассоциатов непрерывно возрастает с увеличением содержания соли в растворе, охватывая всю систему. Как следствие, повышается вязкость, усиливается ионная ассоциация, возрастает влияние концентрации на коэффициент преломления раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: Academic-Verlag, 1971. 494 p.
2. Schlafer H.L., Schaffernicht W. Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen //Angew. Chemie. 1990. Bd. 72. S. 618.
3. Ионин М.В., Лазарева Л.Г., Шерстнева Т.В. Объемные и транспортные свойства растворов  $CuCl_2$  в смешанном бинарном растворителе ДМСО- $H_2O$ . //Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1990. Т. 33. №5. С.17.
4. Кукушкин Ю.Н. Успехи химии координационных соединений. Киев: Наукова думка, 1975. 248 с.
5. Каракин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
6. Карапетян Ю.А., Эйчик В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
7. Глесстон С., Лейблер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во Ин. лит., 1998. 583 с.

**REFERENCES**

1. Martin D., Hauthal H. Dimethylsulfoxid. Berlin: Academic-Verlag, **1971**. 494 p. (in Engl.).
2. Schlafer H.L., Schaffernicht W. *Angew. Chemie*, **1990**. Bd. 72. S. 618 (in Engl.).
3. Ionin M.V., Lazareva L.G., Sherstneva T.V. *Izv. vuzov. Himija i him. tehnologija*, **1990**. T.33. №5. S.17 (in Russ.).
4. Kukushkin Ju.N. *Uspehi himii koordinacionnyh soedinenij*. Kiev: Naukova dumka, **1975**. 248 s. (in Russ.).
5. Karjakin Ju.V., Angelov I.I. *Chistye himicheskie vewestva*. M.: Himija, **1974**. 408 s.(in Russ.).
6. Karapetjan Ju.A., Jejchis V.N. *Fiziko-himicheskie svojstva elektrolitnyh nevodnyh rastvorov*. M.: Himija, **1989**. 256 s. (in Russ.).
7. Glesston S., Lejdler K., Jejring G. *Teorija absoljutnyh skorostej reakcij*. M.: Izd-vo in. lit., **1998**. 583 s. (in Russ.).

*Mamyrbekova A.K.*

**ДМСО-МЫС(II) НИТРАТЫ ЖҮЙЕСІНІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРИ**

М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан мемлекеттік университеті, Шымкент қ.

ДМСО –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  жүйесінің 298 К температурада концентрациялар 0,01-2 М интервалында физика-химиялық қасиеттері: тығыздығы, динамикалық тұтқырлығы және шағылысу көрсеткіші зерттелген. Шағылысу көрсеткіші мыс(II) нитратының диметилсульфоксид ерітіндісінде температура 288-318 К ара-лығында анықталған. Аналитикалық әдіспен бұл жүйенің еріген зат пен еріткіштің артық және парциалды мольдік көлемдері есептелген.

*Mamyrbekova A.K.*

**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM DMSO – COPPER(II) NITRATE**

Kazakhstan state university named after M. Auezov, Shimkent

Physico-chemical properties (density, dynamic viscosity, index of refraction) of the system DMSO- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  have been studied over a concentration range from 0.01 to 2 M at 298 K. Index of refraction of copper(II) nitrate solutions in DMSO has been measured over a temperature range from 288 to 318 K. Excess, partial and molar volumes both of the solvent and the solute have been calculated by analytical methods.