УДК 536.66:541.8

# Изучение политермической растворимости трис-ацетилацетонатов хрома (III) и кобальта (III)

## в водно-метанольных растворителях

### В.А. Федоров, Н.В. Вологдин, П.В. Фабинский\*

Сибирский государственный технологический университет Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 82<sup>1</sup>

Received 3.12.2010, received in revised form 10.12.2010, accepted 17.12.2010

В работе представлены данные по растворимости трис-ацетилацетонатов кобальта(III) и хрома(III) в воде и водно-метанольных растворах в широком диапазоне температур и концентраций спирта. Проведена статистическая обработка полученных данных, и рассчитаны термодинамические параметры процесса растворения. На зависимостях растворимости от концентрации обнаружена точка инверсии, соответствующая изменению механизма гидратации при перестроении растворителя от структуры воды к структуре спиртового раствора. В области высоких концентраций >0,8-0,9 мольные доли, зависимости lgS – С<sub>ст</sub> почти параллельны оси абсцисс.

Ключевые слова: растворимость, трис-ацетилацетонат кобальта(III) и хрома(III).

Координационные соединения переходных металлов, хорошо растворимые в широком перечне органических растворителей, представляют большой интерес для многих областей химической технологии [1-3]. В последнее время появился большой интерес к ацетилацетонатам как прекурсорам при получении наночастиц [1], тонких пленок и других материалов высокой частоты, применяемых в производстве солнечных элементов, тензометрических датчиков, полупроводниковых приборов, катализаторов с развитой поверхностью, адсорбентов и других высокотехнологичных материалов [2, 4]. Изучение поведения ацетилацетонатов в индивидуальных и смешанных растворителях является одним из ключевых моментов в разработке технологического цикла подготовки прекурсоров и получения наноматериалов [1, 2].

Впервые растворимость Co(acac)<sub>3</sub> в воде была определена спектрофотометрическим методом и составила 3,90·10<sup>-3</sup> моль/л [5]. Растворимость в воде его ближайшего аналога Cr(acac)<sub>3</sub> равна 1,87·10<sup>-3</sup> [6]. В данном источнике приведена политермическая растворимость данного комплексного соединения в воде и изопропаноле в диапазоне температур 10-60 °C. Растворимость Cr(acac)<sub>3</sub> в воде и пяти

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: chem@sibstu.kts.ru

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> © Siberian Federal University. All rights reserved

органических растворителях при 25 и 60 °С, а также химическая стойкость данных насыщенных растворов были изучены в работе [7]. Термодинамические параметры процесса растворения Co(acac)<sub>2</sub> в четырех органических растворителях при 25 °С рассмотрены в ходе изучения влияния природы растворителя на процесс каталитического разложения перекиси водорода [8]. В работах [9, 10] исследован процесс экстракции ацетилацетонатов цинка и меди жидким диоксидом углерода, а также растворимость данных комплексных соединений в водных растворах солей и в органических растворителях.

В данной работе была изучена термодинамика растворения трис-ацетилацетонатов Cr(III) и Co(III) в водно-метанольных растворителях, при этом использовали данные по политермической растворимости рассматриваемых соединений. Был обнаружен интересный факт инверсии изменения растворимости Cr(acac)<sub>3</sub> и Co(acac)<sub>3</sub> при концентрации метанола 0,015-0,025 мольной доли, ниже которой процесс растворения является экзотермическим, а выше – эндотермическим. Это, вероятно, связано со структурными изменениями смешанного водно-метанольного растворителя (СР).

#### Экспериментальная часть

Методика проведения экспериментов была такая же, как и в работе [6]. Опытные данные по политермической растворимости ацетилацетонатов Cr(III) и Co(III) при различных температурах (15-45 °C) и содержании метанола приведены в табл. 1. При этом, как и в [6], основное внимание было уделено области небольших концентраций метанола (менее 0,01 мол. д., табл. 1). Следует отметить, что данные по растворимости в воде удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе [5, 6]. Анализ ошибок определения растворимости приводит к выводу, что погрешность в значениях lgS составляет 0,005-0,01 лог. ед.

#### Обсуждение

Из данных табл. 1 видно, что особенно при низких температурах (15, 20 °C) растворимость Cr(acac)<sub>3</sub> и Co(acac)<sub>3</sub> мало зависит от содержания метанола (вплоть до 1-1,5 моль/л), но при более высоких температурах малая зависимость растворимости от концентрации метанола наблюдается только до 0,6-0,7 моль/л. В дальнейшем растворимость обоих соединений возрастает с ростом содержания метанола, причем до  $C_{MeOH} \sim 5-6$  моль/л растворимость Co(acac)<sub>3</sub> выше, а при  $C_{MeOH} > 10-$ 11 моль/л ниже по сравнению с Cr(acac)<sub>3</sub>, при  $C_{MeOH} = 6-10$  моль/л они практически одинаковые.

На рис. 1 и 2 представлены графические зависимости lgS от состава СР. На них четко видны точки инверсии (соответственно 1,5 моль/л для Cr(acac)<sub>3</sub> и 2,0 моль/л для Co(acac)<sub>3</sub>), при которых растворимость обоих соединений не зависит от температуры. Отметим, что положение точки инверсии почти такое же, как и в случае водно-этанольного растворителя. Выше точки инверсии кривые растворимости идут вверх практически параллельно друг другу. Однако при концентрации метанола выше 22 моль/л (0,75 моль. доли) они выходят на плато, т.е. при этих концентрациях растворимость Cr(acac)<sub>3</sub> и Co(acac)<sub>3</sub> практически не зависит от содержания метанола.

Температурную зависимость растворимости соединений обычно интерпретируют с использованием уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$((dlnS)/(d(1/T))) = \Delta_r H/R$$
(1)

или ((dlgS)/dT) = -(
$$\Delta_r H/(2, 3RT^2)$$
). (2)

лацетонатов Cr(III) и Co(III	
кой растворимости ацети	
цанные по политермичесь	
аблица 1. Опытные д	

	t °C	15	20	25	30	35	40	45	15	20	25	30	35	40	45
	С моль/л		-	- 3	gS Cr(acac)	)3	_			_		gS Co(acac	33	_	_
$\sim$		-2.449	-2.501	-2.548	-2.585	-2.608	-2.614	-2.627	-2.338	-2.371	-2.426	-2.446	-2.474	-2.500	-2.510
	0.1	-2.446	-2.499	-2.545	-2.573	-2.596	-2.600	-2.612	-2.337	-2.367	-2.421	-2.439	-2.464	-2.495	-2.503
	0.2	-2.443	-2.496	-2.538	-2.560	-2.582	-2.590	-2.601	-2.334	-2.362	-2.416	-2.437	-2.461	-2.490	-2.494
	0.3	-2.442	-2.493	-2.534	-2.555	-2.577	-2.582	-2.586	-2.335	-2.364	-2.411	-2.433	-2.454	-2.479	-2.489
	0.4	-2.440	-2.490	-2.527	-2.549	-2.571	-2.579	-2.575	-2.334	-2.360	-2.406	-2.426	-2.452	-2.475	-2.484
	0.5	-2.439	-2.485	-2.525	-2.540	-2.562	-2.565	-2.568	-2.328	-2.356	-2.401	-2.424	-2.449	-2.467	-2.477
	0.75	-2.440	-2.477	-2.506	-2.528	-2.542	-2.544	-2.547	-2.333	-2.362	-2.396	-2.419	-2.430	-2.455	-2.466
	1	-2.440	-2.470	-2.495	-2.508	-2.530	-2.518	-2.526	-2.337	-2.355	-2.395	-2.409	-2.427	-2.442	-2.455
	1.5	-2.438	-2.461	-2.473	-2.483	-2.493	-2.474	-2.469	-2.336	-2.358	-2.391	-2.398	-2.404	-2.409	-2.409
	2	-2.433	-2.444	-2.455	-2.454	-2.459	-2.441	-2.435	-2.330	-2.342	-2.375	-2.379	-2.376	-2.383	-2.370
	3	-2.408	-2.418	-2.415	-2.416	-2.406	-2.381	-2.369	-2.337	-2.341	-2.363	-2.351	-2.342	-2.340	-2.323
	4	-2.402	-2.393	-2.406	-2.377	-2.351	-2.299	-2.280	-2.330	-2.334	-2.336	-2.322	-2.305	-2.280	-2.254
	5	-2.405	-2.378	-2.343	-2.308	-2.285	-2.243	-2.204	-2.318	-2.319	-2.320	-2.282	-2.261	-2.212	-2.191
	9	-2.363	-2.330	-2.289	-2.263	-2.196	-2.158	-2.123	-2.299	-2.287	-2.267	-2.201	-2.184	-2.129	-2.086
	7	-2.324	-2.278	-2.238	-2.194	-2.133	-2.080	-2.026	-2.271	-2.246	-2.211	-2.162	-2.119	-2.077	-2.024
	8	-2.245	-2.194	-2.148	-2.102	-2.035	-1.989	-1.903	-2.220	-2.193	-2.156	-2.095	-2.049	-2.001	-1.935
	9	-2.208	-2.158	-2.095	-2.017	-1.972	-1.901	-1.848	-2.156	-2.129	-2.093	-2.022	-1.993	-1.916	-1.855
	10	-2.120	-2.057	-2.011	-1.928	-1.864	-1.823	-1.739	-2.057	-2.008	-1.979	-1.947	-1.867	-1.791	-1.740
	11		,	,	,	,	,	,	-1.986	-1.955	-1.934	-1.870	-1.817	-1.728	-1.674
	12	-1.912	-1.864	-1.788	-1.737	-1.662	-1.612	-1.529	-1.945	-1.909	-1.871	-1.769	-1.729	-1.640	-1.595
	14	-1.729	-1.656	-1.594	-1.513	-1.462	-1.406	-1.335	-1.769	-1.732	-1.664	-1.616	-1.551	-1.467	-1.423
	16	-1.529	-1.464	-1.413	-1.338	-1.265	-1.174	-1.125	-1.616	-1.569	-1.507	-1.463	-1.373	-1.274	-1.244
	18	-1.332	-1.280	-1.214	-1.137	-1.071	-0.990	-0.937	-1.457	-1.422	-1.368	-1.322	-1.228	-1.158	-1.131
	20	-1.190	-1.124	-1.073	-0.987	-0.932	-0.839	-0.784	-1.330	-1.289	-1.233	-1.185	-1.128	-1.045	-0.991
	21	-1.125	-1.070	-1.004	-0.930	-0.857	-0.787	-0.721	,	ı	,	ı	,	1	ı
	22	-1.046	-0.981	-0.919	-0.842	-0.790	-0.700	-0.643	-1.214	-1.154	-1.105	-1.064	-1.012	-0.923	-0.861
	23	-1.009	-0.938	-0.875	-0.818	-0.722	-0.655	-0.603	-1.199	-1.130	-1.085	-1.030	-0.950	-0.869	-0.822
	24	-0.979	-0.917	-0.847	-0.776	-0.697	-0.612	-0.551	-1.183	-1.121	-1.077	-1.025	-0.941	-0.858	-0.810
	24.7	-0.982	-0.905	-0.844	-0.746	-0.680	-0.606	-0.547	-1.187	-1.122	-1.076	-1.026	-0.942	-0.859	-0.813



Рис. 1. Графическая зависимость lgS от состава СР для Cr(acac)<sub>3</sub>



Рис. 2. Графическая зависимость lgS от состава СР для Со(acac)<sub>3</sub>

При этом строят графическую линейную зависимость (3) и по тангенсу угла наклона последней (b) находят изменение энтальпии, полагая, что  $\Delta$ H не зависит от температуры:

$$lgS \text{ ot } 1/T (lgS=a+b/T).$$
 (3)

В случае нелинейности таких зависимостей часто используют трехпараметрическое уравнение с добавлением третьего члена в уравнение (3) вида clgT, cT<sup>2</sup> или c/T<sup>2</sup>. Обычно предпочитают член первого вида, ибо тогда получают постоянное значение для изобарной теплоемкости  $\Delta$ Ср. Отметим, что все эти уравнения на имеют теоретического обоснования.

В ряде последних работ [11] В.И. Белеванцев с сотрудниками показали, что удовлетворительная линейность регрессии lgS от обратной температуры – не достаточное основание для вывода об удовлетворительном постоянстве величины  $\Delta_r$ Н в изученном интервале температур. В нашем случае рассматриваемые зависимости являются нелинейными. Об этом свидетельствует сопоставление коэффи-

параметр	Cr(acac) <sub>3</sub>	Co(acac) <sub>3</sub>
a	-2,5065	-2,3847
b	0,0012	-0,0177
d	0,0070	0,0075
e	-0,0002	-0,0002
R <sup>2</sup>	0,9993	0,9991

Таблица 2. Параметры уравнения (4) при 25 °С и его коэффициент корреляции



Рис. 3. Графические зависимости lnS от  $\Delta T/T$  для Co(acac)<sub>3</sub> в растворителях с содержанием метанола 0, 1, 3 и 20 моль/л

циентов корреляции и квадратов дисперсии для линейной и нелинейной зависимостей, в последнем случае  $R^2$  ближе к единице, а  $S_o^2$  много меньше.

Концентрационные зависимости логарифма растворимости обоих ацетилацетонатов при всех температурах удовлетворительно аппроксимируются полиномиальными уравнениями третьей степени типа

$$lgS = a + bC_{cn} + dC_{cn}^{2} + eC_{cn}^{3},$$
(4)

где S – растворимость в моль/л, C<sub>сп</sub> – концентрация метанола в моль/л. Параметры уравнения (4) при 25 °C вместе с коэффициентами корреляции приведены в табл. 2.

Для обработки политермических данных по растворимости мы использовали уравнение [11]

$$R\ln S = a_0 + a_1(\Delta T/T) + a_2(\Delta T/T)^2,$$
 (5)

выведенное с учетом компенсирующего влияния  $\Delta_r H$  и  $\Delta_r S$  друг на друга. В этом уравнении

$$a_0 = -\Delta_r G(10^3/T^*), a_1 = (\Delta_r H^* \cdot 1000)/T^*,$$
  
 $a_2 = 2 \cdot \Delta_r C_p,$ 

 $T^*$  – произвольно выбранная температура внутри исследуемого температурного интервала,  $\Delta_r C_p$  – изменение изобарной теплоемкости в процессе растворения. На рис. 3 в качестве примера приведены зависимости lnS от  $\Delta T/T$  для ряда составов смесей H<sub>2</sub>O – MeOH в области до точки инверсии, далее вблизи точки инверсии и для более высоких содержаний метанола. Следует отметить закономерное изменение формы кривых.

- 427 -

Таблица 3. Коэффициенты A(A') и B(B') для выражений (5, 6) и усредненные значения  $\Delta_r H_{cp}$  и T $\Delta_r S$  для а>8-9 моль/л

Комплекс	А	В	A'	В'	$\Delta_r H_{cp}$	$T\Delta_r S$	асп инв
Cr(acac) <sub>3</sub>	-9,05	3,83	-23,60	4,09	23,7±1,7	31,2±1,4	2,36
Co(acac) <sub>3</sub>	-10,02	3,42	-24,13	3,76	19,6±1,3	29,3±1,5	2,66



Рис. 4. Значения  $\Delta_r$ H и T $\Delta_r$ S в зависимости от состава смешанного растворителя для Cr(acac)<sub>3</sub>



Рис. 5. Значения  $\Delta_r$ Н и Т $\Delta_r$ S в зависимости от состава смешанного растворителя для Co(acac)<sub>3</sub>

Найденные значения  $\Delta_r H$  и  $T\Delta_r S$  в зависимости от состава смешанного растворителя представлены на рис. 4 и 5. Для обоих ацетилацетонатов до  $C_{cn} \sim 8-9$  моль/л эти зависимости удовлетворительно линейны как для  $\Delta_r H$ , так и для  $T\Delta_r S$ . Точка пересечения линии  $\Delta_r H$ - $C_{cn}$  с осью абсцисс соответствует точке инверсии на рис. 1. Выше  $C_{cn} \sim 8-9$ моль/л эти зависимости почти параллельны оси абсцисс, т.е. и значения  $\Delta_r$ H, и величины  $T\Delta_r$ S мало зависят от состава смешанного растворителя.

Линейные участки рассматриваемых зависимостей удовлетворительно аппроксимируются уравнениями

$$\Delta_{\rm r} {\rm H} = {\rm A} + {\rm Ba}_{\rm CII},\tag{6}$$

$$T\Delta_{\rm r}S = A' + B'a_{\rm cn}.$$
 (7)

Коэффициенты A(A') и B(B') приведены в табл. 3. Соответствующие коэффициенты для Cr(acac)<sub>3</sub> и Co(acac)<sub>3</sub> достаточно близки друг другу.

Выше  $a_{cn} = 8-10$  моль/л величины  $\Delta_r H$ и  $T\Delta_r S$  мало зависят от содержания спирта, и мы сочли возможным их усреднить. Усредненные значения даны в табл. 3. Как видно из табл. 3, значения  $T\Delta_r S$  практически одинаковы для обоих ацетилацетонатов, а величины  $\Delta_r H$  немного больше для Cr(acac)<sub>3</sub>.

Такая ситуация еще раз подтверждает сформулированное выше предположение о смене гидрофильного механизма гидратации на гидрофобный при растворении ацетилацетонатов до С<sub>еп</sub> ~ 8-9 моль/л и выше этой концентрации [6].

#### Список литературы

1. Nasibulin A. G., Shurygina L. I., Kauppinen E. I. Synthesis of Nanoparticles Using Vapor-Phase Decomposition of Copper(II) Acetylacetonate. Colloid Journal. 2005. Vol. 67. №1. P. 1–20.

2. Ilona Oja Acik, Madarász J., Krunks M. Titanium(iv) acetylacetonate xerogels for processing titania films. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. Vol. 97. №1. P. 39–45.

3. Avdeev V. I., Yurchenko E. N., Shugam E. A. Computation of ultraviolet and visible spectra for cobalt acetylacetonate. Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya. 1969. Vol. 5. №4. P. 453-459.

4. Zaworotko M. J., Hammud H. H., Kabbani A. Synthesis and Characterization of Some Transition Metal Complexes with Mixed Adenine and Acetylacetonate Ligands: Crystal Structures of Solvated Complex {[Cu(acac)<sub>2</sub>(adenine)] EtOH} and {[Cu(acac)<sub>2</sub>(adenine)] DMFH<sub>2</sub>O}. J Chem Crystallogr. 2009. Vol. 39. P. 853–863.

5. Исаев, И.Д., Ивченко, С.М., Гидалевич, А.В. Поведение трис-ацетилацетоната кобальта (III) в изомолярных водных растворах перхлората и галогенидов натрия. Сиб. техн. инст. Деп. ОНИИТЭХим. Красноярск. 1985. №871. 10 с.

6. Нефедов, А.А., Тарасова, А.В., Федоров, В.А. Растворимость трис-ацетилацетоната хрома(III) [Cr(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)] в различных средах // Журн. неорган. химии. 2003. Т.48. №4. С. 677-679.

7. Yurchenko O., Belikov K., Shevtsov N. Investigation of chromium(III) acetylacetonate as a calibration reference material for atomic absorption spectroscopy. Microchim Acta. 2008. Vol. 160. P. 109–112.

8. Matienko L. I., Skibida I. P., Maizus Z. K. Influence of solvents with a labile c--h bond on the decomposition of hydroperoxides in the presence of cobalt bis(acetylacetonate). Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya. 1975. №6. P. 1322-1327.

9. Growe T.D., White P.J. Oxidative Oxidative stability of walnut oils extracted with supercritical carbon dioxide. J. Amer oil. Soc. 2003. Vol. 80. №6. P. 575-578.

10. Geriche S., Wolf M., Kröbel H. Kontaktwinkel und spesifiche oberfläche von α-Lactose-Monohydrat nauc Behaudlund mit überkritischem Kohlendioxid. Pharm. Ind. 2003. Vol. 65. №6. P. 619-623.

11. Федоров, В.А., Белеванцев, В.И., Тетенкова, Е.В. Политерма растворимости и влияние температуры на энтальпию и энтропию растворения // Журн. физической химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1250-1254.

## Studing of Polithermal Solubility of Tris-Acetylacetonat Chrome (III) and Cobalt (III) in Water-Methanol Solvents

Vladislav A. Fedorov, Nikolay V. Vologdin and Pavel V. Fabinskiy Siberian State Technological University 82 Mira, Krasnovarsk, 660049 Russia

The data of solubility of <u>tris-acetylacetonats</u> cobalt (III) and chrome (III) in water and water-methanol solutions in a wide range of temperature and concentration of alcohol is presented. Statistical processing of the received data is spent. Thermodynamics parameters of process dissolution are calculated. On dependences solubility inversion point corresponding to change of the mechanism of gidration at evolution from structure of water to structure of alcoholic solution is found out on concentration. Dependences  $lgS-C_{al}$  are almost parallel to an axis of abscises in the field of high concentration > 0.8-0.9 mole fraction.

Keywords: solubility, tris-acetylacetonat chrome (III) and cobalt (III).