

# 过渡金属离子液体 EM FeCl<sub>2</sub> 的性质研究

张庆国<sup>1,2</sup>, 关伟<sup>2</sup>, 佟静<sup>2</sup>, 金振兴<sup>1</sup>

(1. 渤海大学化学化工学院, 锦州 121013; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

**摘要** 在干燥高纯氩气氛的手套箱内, 直接将摩尔比为 1:1 的高纯无水 FeCl<sub>2</sub> 与氯化 1-甲基-3-乙基咪唑 (EMIC) 混合, 得到棕色透明的离子液体 EM FeCl<sub>2</sub>。在 293.15 ~ 343.15 K 温度范围内测定了该离子液体的密度和表面张力。利用 Glassee 经验方程和空隙模型研究了 EM FeCl<sub>2</sub> 的性质, 并与离子液体 EM AlCl<sub>3</sub> 进行比较, 指出空隙模型具有一定的合理性。

**关键词** 离子液体; 密度; 表面张力; FeCl<sub>2</sub>; 空隙模型

**中图分类号** O642      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2006)05-0925-04

离子液体 (IL) 作为新型“绿色”反应介质和功能材料受到广泛关注, 并正在成为多学科交叉的前沿研究领域之一<sup>[1]</sup>。其中, 最早被发现且被广泛研究和使用的是 AlCl<sub>3</sub> 与氯化二烷基咪唑或氯化烷基吡啶合成的离子液体<sup>[2,3]</sup>。过渡金属化合物是许多化学反应的催化剂, 有人曾用过渡金属氯化物代替 AlCl<sub>3</sub> 制备过渡金属离子液体<sup>[4-6]</sup>。Sitze 等<sup>[6]</sup>于 2001 年报道了 BMIC (氯化 1-甲基-3-丁基咪唑) 分别与 FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 形成的离子液体, 杨家振等<sup>[7]</sup>报道了 BMIC 和 FeCl<sub>2</sub> 形成的离子液体性质, 他们都指出 FeCl<sub>2</sub> 离子液体和 AlCl<sub>3</sub> 离子液体有些类似的性质。

作为前期研究工作<sup>[8]</sup>的继续, 本文用 FeCl<sub>2</sub> 和 EMIC 合成了离子液体 EM FeCl<sub>2</sub>, 在 293.15 ~ 343.15 K 范围内, 用最大气泡法测定了 EM FeCl<sub>2</sub> 的表面张力, 用 Westphal 天平法测定了该离子液体的密度; 利用 Glassee 经验方程<sup>[9]</sup>和空隙模型<sup>[10]</sup>, 将该离子液体的热力学性质与 AlCl<sub>3</sub> 离子液体作了比较。根据空隙模型计算了 EM FeCl<sub>2</sub> 离子液体的恒压热膨胀系数, 与本文实验值基本一致, 说明了空隙模型具有一定的合理性。

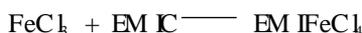
## 1 实验部分

### 1.1 试剂

EMIC 是 Aldrich 的分析纯试剂, 用无水乙酸乙酯和乙腈混合溶剂重结晶 2 次, 真空干燥后放保干器中备用。FeCl<sub>2</sub> 是北京益利精细化学品有限公司分装的进口分析纯试剂。乙酸乙酯和乙腈在干燥管保护下分别蒸馏提纯。

### 1.2 实验过程

所有与室温离子液体接触的器皿事先都用稀硝酸洗过, 用二次蒸馏水冲洗, 在烘箱中干燥后, 放于保干器中备用。在高纯氩气氛的干燥手套箱内, 搅拌下慢慢将等摩尔的 FeCl<sub>2</sub> 加入到 EMIC 中, 得到棕色透明的离子液体。其反应为



将盛有 EM FeCl<sub>2</sub> 并安装了温度计的带夹套的测量瓶放在磁力搅拌器上。测量瓶的温度用重庆万达公司生产的恒温浴槽控制, 控温精度为  $\pm 0.1$  K。用上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂生产的 PZ-A-5 型液体 Westphal 天平, 在 293.15 ~ 343.15 K 范围内, 间隔 5 K 测量了离子液体 EM FeCl<sub>2</sub> 的密度。强力搅拌达到热平衡后, 开始每隔 10 min 测量一次密度, 连续 3 次测量其偏差不超过  $\pm 0.000 1$ 。

收稿日期: 2005-05-10

基金项目: 辽宁省教育厅自然科学基金 (批准号: 202102016) 资助。

联系人简介: 金振兴 (1954 年出生), 男, 教授, 主要从事物理化学研究。E-mail: jinzqgd@sina.com

为了校准韦氏密度天平,先测量了水的密度,其结果与文献[11]值相符.用南京桑力电子设备厂生产的最大气泡法表面张力组合实验仪,在 293.15 ~ 343.15 K 范围内,测定水在空气和氩气中的表面张力,没有发现显著差别,与文献[11]值的偏差在  $0.1 \times 10^{-3}$  N/m 之内.然后在干燥的氩气氛的手套箱中测定了纯离子液体 EM FeCl<sub>4</sub> 的表面张力.用重庆万达公司生产的恒温槽控制实验的温度,通常 30 min 即可达到热平衡.

## 2 结果与讨论

将测定的离子液体 EM FeCl<sub>4</sub> 的密度和表面张力数据列入表 1,表 1 中每个数据均是 3 次测量的平均值.

Table 1 The values of surface tension ( ) and density ( ) of the ionic liquid EM FeCl<sub>4</sub>

T/K	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15	338.15	343.15
$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.458 0	1.454 8	1.450 0	1.446 1	1.442 2	1.438 0	1.433 9	1.429 2	1.424 3	1.419 8	1.415 7
$10^3 \gamma / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	42.62	42.45	42.00	41.64	41.36	41.08	40.85	40.50	40.14	39.78	39.52

### 2.1 离子液体的体积性质

将实验得到的  $\ln \rho$  对  $(T - 298.15)$  作线性拟合<sup>[12]</sup> (式中  $T$  为热力学温度),得到经验方程:

$$\ln \rho = 0.37474 - 5.96 \times 10^{-4} (T - 298.15) \quad (1)$$

相关系数为 0.999, 标准偏差  $4.0 \times 10^{-4}$ .

根据恒压热膨胀系数定义可知,方程(1)的斜率绝对值即是离子液体 EM FeCl<sub>4</sub> 的热膨胀系数  $= 5.96 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . 离子液体正离子与负离子的体积加和值  $V_m$  为

$$V_m = M / (N) \quad (2)$$

式中,  $M$  是 EM FeCl<sub>4</sub> 的摩尔质量 (308.89 g/mol),  $N$  是 Avogadro 数. 从式(2)可以得到在 298.15 K 下 EM FeCl<sub>4</sub> 的  $V_m$  为  $0.3527 \text{ nm}^3$ . Fannin 等<sup>[13]</sup>测定了一系列铝基离子液体同系物的密度,将利用方程(2)计算得到的  $V_m$  列于表 2. 在表 2 中 298.15 K 的离子液体 EM AlCl<sub>4</sub> (AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>和 EM Cl 的摩尔比是 1:1) 的  $V_m = 0.3593 \text{ nm}^3$ . 这说明 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子体积比 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 稍小一些.

Table 2 The values of molecular volume of ionic liquid based on aluminum ( $V_m / \text{nm}^3$ ) at 298.15 K

Ionic liquid	$M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M^+ / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$V_m / \text{nm}^3$	$V^+ / \text{nm}^3$	$r^+ / \text{nm}$	$S^0 / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
MM AlCl <sub>4</sub>	266.0	97.2	1.328 9	0.332 4	0.194 2	0.359	449.8
EM AlCl <sub>4</sub>	280.0	111.2	1.294 1	0.359 3	0.221 1	0.375	483.8
PM AlCl <sub>4</sub>	294.0	125.2	1.262 4	0.386 7	0.248 5	0.390	518.5
BM AlCl <sub>4</sub>	308.1	139.2	1.238 0	0.413 3	0.275 1	0.403	552.1
BB AlCl <sub>4</sub>	350.1	181.2	1.164 3	0.499 3	0.361 1	0.442	660.9

从表 2 还可看出,  $V_m$  和正离子的摩尔质量  $M^+$  成很好的线性关系. 将表 2 中离子液体  $V_m$  值对正离子的摩尔质量  $M^+$  作线性拟合, 相关系数为 0.999 8, 其截距为  $0.1382 \text{ nm}^3$ , 可将它看作负离子 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的体积, 进而得到负离子 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子半径  $r(\text{AlCl}_4^-) = 0.321 \text{ nm}$ . 利用 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的体积可以得到表 2 中所有正离子的体积和离子半径, 并将这些结果也列入表 2 中. 从表 2 的 EM FeCl<sub>4</sub> 的离子体积可得到 FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的体积是  $0.1315 \text{ nm}^3$  和离子半径  $0.315 \text{ nm}$ . FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的体积和半径都比 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 小一些. 这说明用本文方法获得的 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子半径有合理性.

Jenkins 等<sup>[14]</sup>报道 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 的离子体积为  $0.156 \text{ nm}^3$ , 然而, 他们是根据碱金属正离子的 Goldschmidt 半径计算其球形体积, 然后从分子体积减去正离子的球形体积, 得到的负离子体积中包括了所有空隙, 由此可知, Jenkins 等<sup>[14]</sup>得到的 AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> 离子体积必然要比本文得到的数值大. 利用表 2 中各个离子液体的  $V_m$  值对正离子的烷基碳原子数作线性拟合, 相关系数为 0.999 9, 其斜率为  $0.0286 \text{ nm}^3$ , 可将它看作每个次甲基对体积的贡献, 其值与 Glasser<sup>[9]</sup>得到的在正脂肪醇中每个次甲基的贡献  $0.0280 \text{ nm}^3$  相符.

利用  $V_m$  值可根据 Glasser 经验方程<sup>[9]</sup>计算离子液体的标准熵  $S^0$ , 其方程为

$$S^0(298)/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = 1246.5(V_m/nm^3 \text{ per formula}) + 29.5 \quad (3)$$

利用方程(3)计算得到离子液体 EM FeCl<sub>4</sub>的标准熵  $S^0(298) = 469.1 J/(K \cdot mol)$ . 我们曾得到离子液体 BM FeCl<sub>4</sub>的标准熵  $S^0(298) = 540.2 J/(K \cdot mol)$ <sup>[18]</sup>. BM FeCl<sub>4</sub>离子液体比 EM FeCl<sub>4</sub>多两个次甲基, 因此每摩尔次甲基(-CH<sub>2</sub>-)对 BM FeCl<sub>4</sub>标准熵的贡献是  $35.6 J/(K \cdot mol)$ , 这个数值与文献[9] [C<sub>n</sub>-min][NTF<sub>2</sub>]离子液体的值 [ $35.1 J/(K \cdot mol)$ ]一致. 同时将利用方程(3)计算的 AlCl<sub>3</sub>离子液体的标准熵列入表2. 从表2可见, EM AlCl<sub>3</sub>的  $S^0(298) = 483.8 J/(K \cdot mol)$ , 即用 FeCl<sub>4</sub>代替 AlCl<sub>3</sub>后, 离子液体的标准熵稍有减小. 将表2的标准熵对离子液体正离子的烷基碳原子数作线性拟合, 相关系数 0.9999, 拟合得到的斜率  $35.2 J/(K \cdot mol)$ 是每摩尔次甲基(-CH<sub>2</sub>-)对标准熵的贡献, 也与文献[9]值相符.

## 2.2 离子液体的表面性质

一般说来, 离子液体的表面张力 随温度升高而减小, 两者关系可由 Eötvös方程<sup>[15]</sup>表示:

$$V^{2/3} = k(T_C - T) \quad (4)$$

式中,  $V$ 是离子液体的摩尔体积,  $T_C$ 是临界温度,  $k$ 为经验常数. 将  $V^{2/3}$ 和  $V^{2/3}$ 的乘积对温度  $T$ 作线性拟合, 相关系数为 0.998, 斜率为常数  $k = 1.67 \times 10^{-7} J/K$ . 大多数的有机液体的  $k$ 值<sup>[16]</sup>在  $2.1 \times 10^{-7} J/K$ , 然而极性很大的熔盐的  $k$ 值<sup>[15]</sup>都比较小, 例如 NaCl<sup>[15]</sup>的  $k = 0.4 \times 10^{-7} J/K$ , 即离子液体 EM FeCl<sub>4</sub>的极性介于熔盐和有机液体中间.

将测定的离子液体的表面张力 数值对 ( $T = 298.15 K$ )作线性拟合得一条直线, 相关系数为 0.999, 其斜率的负值即为在 298.15 K下离子液体 EM FeCl<sub>4</sub>的表面熵  $S_a = -(\partial \gamma / \partial T)_p = 62.76 \times 10^{-7} J/(K \cdot m^2)$ , 进而得到离子液体的表面能  $E_a = -T(\partial \gamma / \partial T)_p = 60.16 \times 10^{-3} J/m^2$ .

与通常的熔盐相比(例如, NaNO<sub>3</sub>的熔盐表面能为  $E_a = 146 \times 10^{-3} J/m^2$ ), 离子液体 EM FeCl<sub>4</sub>的表面能很小, 与有机溶剂的表面能差不多(例如, 苯的表面能为  $67 \times 10^{-3} J/m^2$ 、正辛烷的表面能为  $51.1 \times 10^{-3} J/m^2$ )<sup>[15]</sup>. 液态物质表面能的大小取决于它的晶格能, 利用 Glasser计算晶格能经验方程<sup>[9]</sup>, 可得到 EM FeCl<sub>4</sub>的晶格能  $U_{ROT} = 436 kJ/mol$ , 与晶格能最小的 CsI的  $U_{ROT} = 602.5 kJ/mol$ 相比<sup>[16]</sup>, EM FeCl<sub>4</sub>的晶格能仍很小. 具有较小晶格能是离子液体在室温下能以液态形式存在的一个原因.

## 2.3 离子液体的空隙模型

Yang等<sup>[10]</sup>根据离子液体固有的特点提出了空隙模型: (1) 由于离子液体的正、负离子个头都很大, 而且还极不对称, 在微观上很难做密堆积, 即正、负离子之间必然形成空隙; (2) 空隙随着离子热运动而漂移, 并把空隙的漂移也可以看作微粒运动, 可用 3个位置坐标和 3个动量坐标描述; (3) 空隙在漂移过程中只能压缩和膨胀而不会消失, 把空隙的收缩和膨胀称为呼吸运动, 呼吸运动可用一个位置坐标和一个动量坐标来描述; (4) 为了便于计算, 把空隙看作气泡. 在空隙模型基础上应用统计热力学推导出了平均空隙体积  $V$ 的公式:

$$V = 0.6791(k_b T / \gamma)^{3/2} \quad (5)$$

式中,  $k_b$ 是 Boltzmann常数. 按照方程(5)计算得到离子液体 EM FeCl<sub>4</sub>的  $V = 20.49 \times 10^{-24} cm^3$ , 空隙率为 11.6%, 与离子固体融化时体积增大 10%~15%相比, 正好在这个区间.

离子液体的体积  $V$ 可看作由其固有体积  $V_i$ 和空隙总体积  $V = 2NV$ 组成:

$$V = V_i + 2NV \quad (6)$$

假设当温度升高体积膨胀时, 离子液体的固有体积  $V_i$ 不变, 只有空隙膨胀, 根据空隙模型可以推导出离子液体热膨胀系数 的计算公式:

$$= (1/V) (\partial V / \partial T)_p = (3/2) [2NV/(VT)] = 3NV/(VT) \quad (7)$$

在 298.15 K下利用方程(7)计算得到 (Calc.) =  $5.03 \times 10^{-4} K^{-1}$ , 与实验值 (Expt.) =  $5.96 \times 10^{-4} K^{-1}$ 相比基本一致. 我们将把空隙模型应用到其它离子液体上, 也得到了很好的效果. 例如, 离子液体 EM ES<sup>[10]</sup>的 (Expt.) =  $5.37 \times 10^{-4} K^{-1}$ , 空隙模型的计算值 (Calc.) =  $5.24 \times 10^{-4} K^{-1}$ ; 离子

液体  $\text{BM FeCl}_4^{[8]}$  的  $(\text{Expt}) = 4.73 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $(\text{Cald}) = 4.50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . 两个体系的计算值和实验值的偏差都在 10% 之内, 这说明该模型有一定的合理性.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Rogers R. D., Seddon K. S. *Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry*[M], Washington DC: ACS, ACS Symposium series 818, 2002
- [ 2 ] Endres F. *Chem. Phys., Chem.* [J], 2002, **3**: 144—154
- [ 3 ] Dupout J., Souza R. F. de, Suarez P. A. Z. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 3667—3692
- [ 4 ] Hussey C. L. *Pure Appl. Chem.* [J], 1988, **60**: 1763—1772
- [ 5 ] Yang J. Z., Xu W. G., Zhang Q. G. *et al.* *J. Chem. Thermodyn.* [J], 2003, **35**: 1855—1860
- [ 6 ] Sitze M. S., Schreier E. R., Patterson E. V. *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 2001, **40**: 2298—2304
- [ 7 ] YANG Jia-Zhen(杨家振), JIN Yi(金 一), PAN Wei(潘 伟) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(6): 1146—1148
- [ 8 ] Zhang Q. G., Yang J. Z., Lu X. M. *et al.* *Fluid Phase Equilibria*[J], 2004, **226**: 207—211
- [ 9 ] Glasser L. *Thermochim. Acta*[J], 2004, **421**: 87—93
- [ 10 ] Yang J. Z., Lu X. M., Gui J. S. *et al.* *Green Chem.* [J], 2004, **6**: 541—543
- [ 11 ] Lide D. R. *Handbook of Chemistry and Physics 82nd, Ed.* [M], Boca Raton: CRC Press, 2001—2002
- [ 12 ] YANG Jia-Zhen(杨家振), ZHANG Qing-Guo(张庆国), HUANG Ming(黄 明) *et al.* *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2005, **26**(10): 1873—1876
- [ 13 ] Fannin A. A. Jr., Fbreani D. A., King L. A. *et al.* *J. Phys. Chem.* [J], 1984, **88**: 2614—2621
- [ 14 ] Jenkins H. D. B., Roobottom H. K., Pasmore J. *et al.* *Inorg. Chem.* [J], 1999, **38**: 3609—3620
- [ 15 ] Adamson A. W. *Physical Chemistry of Surfaces, 3rd Ed.* [M], New York: John Wiley, 1976: 57
- [ 16 ] Hang Z. Q. *The Introduction of Electrolyte Solution Theory*[M], Beijing: Science Press, 1983: 98

## Studies on Properties of Ionic Liquid EM FeCl<sub>4</sub> Based on Transition Metal

ZHANG Qing-Guo<sup>1,2</sup>, GUANG Wei<sup>2</sup>, TONG Jing<sup>2</sup>, JIN Zhen-Xing<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2. The Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

**Abstract** An ionic liquid (L) EM FeCl<sub>4</sub> was prepared by directly mixing FeCl<sub>3</sub> and 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride with a molar ratio 1/1 under dry argon atmosphere. The densities, and surface tension of the pure L were determined in the temperature range from 293.15 K to (343.15 ± 0.1) K. The properties for the ionic liquids were discussed by using Glasser's theory. The crystal energy of ionic liquid is much lower than ionic solid and this is the underlying reason for forming ionic liquid at room temperature. In addition, a new theoretical model of ionic liquid, that is interstice model, was applied to calculating the thermal expansion coefficient of EM FeCl<sub>4</sub>. And the magnitude order of the thermal expansion coefficient, calculated by the theoretical model is in good agreement with experimental value. The result shows that there is much reasonableness for the interstice model of ionic liquid.

**Keywords** Ionic liquid; Density; Surface tension; FeCl<sub>3</sub>; Interstice model

(Ed : S, D)