

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11/.118

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ ФУЛЛЕРЕНОЛ-d–LaCl₃–H₂O
И ФУЛЛЕРЕНОЛ-d–GdCl₃–H₂O ПРИ 25°C

© 2019 г. В. А. Кескинов^{a,b,*}, К. Н. Семенов^{a,c}, Т. С. Гольцов^a, Н. А. Чарыков^{a,d},
Н. Е. Подольский^c, А. В. Куриленко^a, Ж. К. Шаймарданов^b,
Б. К. Шаймарданова^b, Н. А. Куленова^b

^a Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

^b Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
070000 Усть-Каменногорск, Казахстан

^c Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 Санкт-Петербург, Россия

^d Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
197376 Санкт-Петербург, Россия

* e-mail: keskinov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2019 г.

После доработки 28.03.2019 г.

Принята к публикации 09.04.2019 г.

Методом насыщения изучены изотермические фазовые диаграммы трехкомпонентных систем фуллеренол-d–LaCl₃–H₂O и фуллеренол-d–GdCl₃–H₂O при 25°C. Установлено, что диаграммы растворимости этих систем – простые эвтонические, характеризуются сильным высаливанием хлоридов при добавлении фуллеренола-d и короткими ветвями кристаллизации кристаллогидратов LaCl₃ · 7H₂O и GdCl₃ · 6H₂O, на которых наблюдается эффект всаливания.

Ключевые слова: растворимость, тройные системы, изотермическое насыщение в ампулах, простая эвтоника

DOI: 10.1134/S0044453719120124

В продолжение серии работ [1–9], посвященных изучению фазовых равновесий растворимости в системах с участием полигидроксилированного фуллерена (фуллеренола-d): C₆₀(OH)_{22–24} – неорганическая соль (NaCl, CuCl₂, Pr(NO₃)₃, YCl₃, UO₂SO₄, SmCl₃)–H₂O. В данной работе исследована растворимость в двух тройных системах: фуллеренол-d–LaCl₃–H₂O и фуллеренол-d–GdCl₃–H₂O при 25°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Использовали оксиды редкоземельных элементов –Ln₂O₃, Gd₂O₃ (марки “ч.д.а.”, ТУ 48-4-496-88 и ТУ 48-4-523-89); прочие реактивы для синтеза и комплексонометрического определения LaCl₃ и GdCl₃ (HCl, CH₃COOH, NaOH, C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂ · 2H₂O (ЭДТА), C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S (ксиленовый оранжевый), и [трет-(C₄H₉)₄N]OH (гидроксид тетрабутиаммония), C₆H₄(CH₃)₂

(*o*-ксилол), CH₃OH все марки “ч.д.а.”; фуллерен C₆₀ (производства ЗАО ИЛИП, чистоты 99.5 мас. %, произведенный по ТУ 21 6690 3-58381082). Синтез LaCl₃ · 7H₂O и GdCl₃ · 6H₂O осуществляли прямой реакцией с HCl с последующей мягкой сушкой продукта. Фуллеренол-d получали с помощью метода прямого межфазного окисления C₆₀ (растворенного в *o*-ксилоле) NaOH (растворенного в воде) в присутствии межфазного катализатора [трет-(C₄H₉)₄N]OH (см., например, [1, 8]). Полученный продукт нейтрализовали HCl и отмывали от NaCl с помощью CH₃OH в аппарате Сокслета В результате получали продукт C₆₀(OH)_{22–24} весьма высокой чистоты 99 мас. % с узким распределением по числу привитых гидроксогрупп – C₆₀(OH)_{22–24} и практически без примеси ненейтрализованного Na. Фуллеренол-d идентифицировали с помощью элементного анализа, ВЭЖХ, ИК-спектроскопии, масс-спектрографии, спектрофотометрии в УФ и видимой части света.

Таблица 1. Изотермические фазовые диаграммы систем фуллеренол-d-LaCl₃-H₂O и фуллеренол-d-GdCl₃-H₂O при 25°C (*c*₁ – концентрация C₆₀(OH)₂₂₋₂₄, *c*₂ – концентрация LaCl₃ или GdCl₃)

<i>c</i> ₁ , мас. %	<i>c</i> ₂ , мас. %	Твердая фаза
фуллеренол-d-LaCl ₃ -H ₂ O		
0.00	5.02	C ₆₀ (OH) ₂₂₋₂₄ · 9H ₂ O
0.18	5.00	–
0.37	4.81	–
0.81	4.43	–
1.09	4.1	–
1.12	4.00	–
1.48	2.87	–
2.06	1.30	–
2.59	0.81	–
7.21	0.44	–
18.51	0.042	–
28.19	0.055	–
37.96	0.058	–
46.10	0.060	–
49.26	0.063	C ₆₀ (OH) ₂₂₋₂₄ · 9H ₂ O + LaCl ₃ · 7H ₂ O
49.17	0.056	LaCl ₃ · 7H ₂ O
48.88	0.041	–
48.54	0.019	–
48.20	0.00	–
фуллеренол-d-GdCl ₃ -H ₂ O		
0.00	5.07	C ₆₀ (OH) ₂₂₋₂₄ · 9H ₂ O
0.30	3.14	–
0.55	3.02	–
0.77	2.99	–
1.04	2.52	–
1.73	1.41	–
11.67	0.45	–
31.47	0.24	–
34.49	0.23	–
37.98	0.22	–
39.66	0.20	–
45.11	0.19	–
47.11	0.20	C ₆₀ (OH) ₂₂₋₂₄ · 9H ₂ O + GdCl ₃ · 6H ₂ O
46.97	0.16	GdCl ₃ · 6H ₂ O
46.82	0.11	–
46.66	0.05	–
46.52	0.00	–

Методика изучения растворимости в системах фуллеренол-d-LaCl₃-H₂O и фуллеренол-d-GdCl₃-H₂O при 25°C

Насыщенные растворы в тройных системах фуллеренол-d-LaCl₃-H₂O и фуллеренол-d-GdCl₃-H₂O готовили методом изотермического насыщения в ампулах в условиях шейкер-термостата (*v* = 2 Гц, Δ*T* = 25.0 ± 0.1°C, время насыщения *t* = 8 ч).

Концентрацию фуллеренола-d определяли спектрофотометрически – по оптической плотности в ближней ультрафиолетовой области на длине волны λ = 350 нм (спектрофотометр Shimadzu). Оказалось, что для водных растворов фуллеренола-d закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера выполняется во всей области концентраций при λ = 350 нм (экстинкция ε₃₅₀(C₆₀(OH)₂₂₋₂₄) = 16000 см²/г). В то же время коэффициенты экстинкции LaCl₃ и GdCl₃ при λ = 350 нм более, чем на 4 порядка меньше: ε₃₅₀(LaCl₃ и GdCl₃) ≪ ε₃₅₀(C₆₀(OH)₂₂₋₂₄), и светопоглощением хлоридами редкоземельных элементов можно пренебречь. Для пересчета объемных концентраций C_{C₆₀(OH)₂₂₋₂₄}^V (г/дм³) в весовые концентрации C_{C₆₀(OH)₂₂₋₂₄} (мас. %) (см. табл. 1) пикнометрическим методом определяли плотность насыщенных тройных растворов фуллеренол-d-LaCl₃-H₂O и фуллеренол-d-GdCl₃-H₂O при 25°C. Использовали кварцевые термометры с рабочим объемом около 5 см³, Δρ = 0.0002 г/см³).

Для определения концентраций редкоземельных металлов – La³⁺ и Gd³⁺ использовали метод комплексонометрического титрования (титрант – Трилон-Б, условия кислотности – ацетатный буферный раствор, индикатор – ксиленовый оранжевый, переход: фиолетовый → желтый).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по растворимости в двух тройных системах фуллеренол-d-LaCl₃-H₂O и фуллеренол-d-GdCl₃-H₂O при 25°C представлены в табл. 1 и на рис. 1, 2. Установлено, что обе диаграммы растворимости – простые эвтонические [9], содержат по две ветви кристаллизации – C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ · 9H₂O и LaCl₃ · 7H₂O (рис. 1) и C₆₀(OH)₂₂₋₂₄ · 9H₂O и GdCl₃ · 6H₂O (рис. 2) соответственно. На обеих диаграммах имеется по одной нонвариантной точки – эвтонике [10] (*E* на рис. 1, 2), отвечающих насыщению сразу двумя парами кристаллогидратов. Обе диаграммы характеризуются очень сильным высаливанием хлорида редкой земли при добавлении фуллеренола-d и очень короткими ветвями кристаллизации кристаллогидратов LaCl₃ · 7H₂O и GdCl₃ · 6H₂O соответственно, на которых наблюдается эффект всаливания.

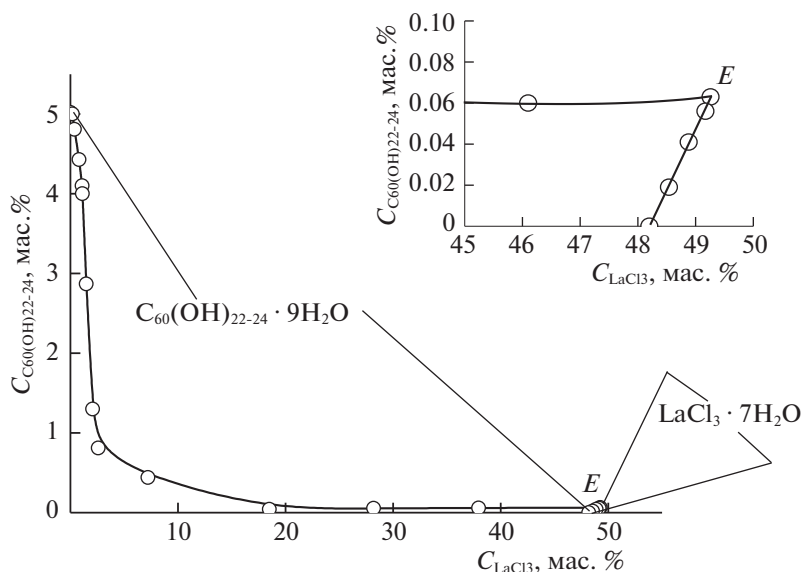


Рис. 1. Растворимость в тройной системе фуллеренол-d–LaCl₃–H₂O при 25°C (в верхнем правом углу – фрагмент диаграммы, прилегающий к эвтонике – E).

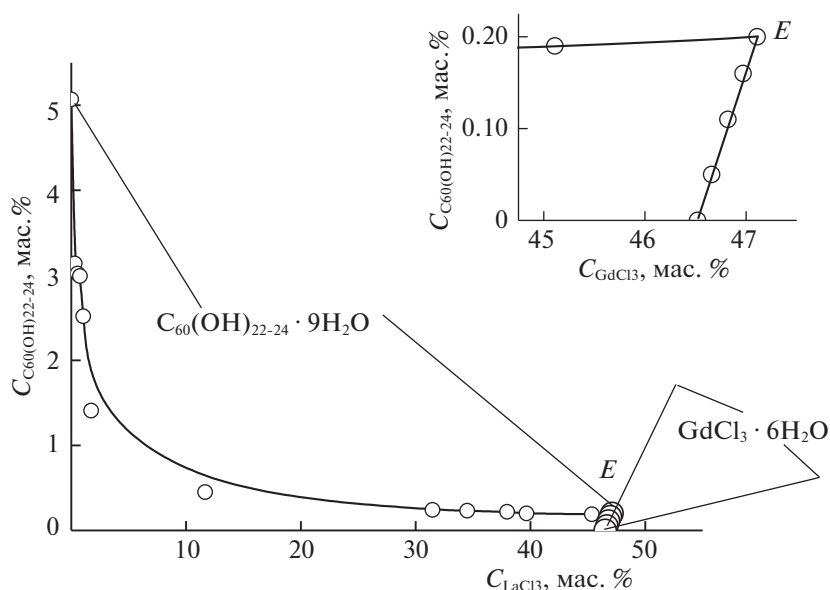


Рис. 2. Растворимость в тройной системе фуллеренол-d–GdCl₃–H₂O при 25°C (в верхнем правом углу – фрагмент диаграммы, прилегающий к эвтонике – E).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-08-00143 А, № 19-015-00469 А, № 19-016-00003 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenov K.N., Keskinov V.A., Charykov N.A. et al. // Industrial and Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 16095–16100.*
2. *Semenov K.N., Charykov N.A., Postnov V.N. et al. // Progress in Solid State Chem. 2016. V. 44. № 2. P. 59.*
3. *Семенов К.Н., Чарыков Н.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 10. С. 1754.*
4. *Семенов К.Н., Кантерман И.Г., Чарыков Н.А. и др. // Там же. 2014. Т. 88. № 6. С. 1076.*
5. *Семенов К.Н., Кантерман И.Г., Чарыков Н.А., Кескинов В.А. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 421.*
6. *Pestov I.A., Keskinov V.A., Semenov K.N. et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 6. P. 998.*
7. *Юрьев Г.О., Кескинов В.А., Семенов К.Н., Чарыков Н.А. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 81. № 5. С. 751.*
8. *Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 230.*
9. *Semenov K.N., Keskinov V.A., Charykov N.A. et al. // Industrial and Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 16095.*
10. *Чарыков Н.А., Румянцев А.В., Чарыкова М.В. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 10. С. 1746.*