

06.1

**Фазовые равновесия в системе  $C_{60}(OH)_{24}-NdCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$** © Н.А. Чарыков<sup>1-3</sup>, Д.И. Субботин<sup>2</sup>, В.А. Кескинов<sup>1</sup>, К.Н. Семенов<sup>4</sup>, А.А. Гурьева<sup>2</sup>, В.П. Герман<sup>2</sup><sup>1</sup> Центр „Veritas“, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменногорск, Казахстан<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия<sup>4</sup> Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ncharykov@yandex.ru

Поступило в Редакцию 26 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 20 марта 2024 г.

Принято к публикации 20 марта 2024 г.

Изучены фазовые равновесия жидкость–пар, твердое тело–жидкость (диаграмма растворимости) и жидкость–жидкость (диаграмма расслаивания) при  $25^\circ C$  в тройной системе  $C_{60}(OH)_{24}-NdCl_3-H_2O$ , содержащей водорастворимое производное легкого фуллерена и соль лантаноида. Доказано существование области несмешиваемости жидких растворов, насыщенных фуллереном-24 ( $C_{60}(OH)_{24}$ ).

**Ключевые слова:** жидкостное расслаивание, динамическое светорассеяние, диффузионная устойчивость, диаграммы растворимости, диаграммы жидкость–пар.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.12.58065.19905

Под водорастворимыми производными легких фуллеренов (HWSF) понимаются полигидроксилированные фуллерены, или фуллеренолы ( $C_{60}(OH)_n$ ,  $C_{70}(OH)_n$ ,  $n = 4, 8, 12, 24, 40 \dots$ ) [1–5], или их смеси, например так называемые фуллеренол- $d$  (direct — прямого окисления), фуллеренол- $m$  (mixed — смешанный) и т.д. [6]. К HWSF относятся также соединения фуллеренов с карбоновыми кислотами, аминокислотами, полипептидами, низкомолекулярными белками с общей формулой  $C_xR_n$  или  $C_xR_nH_n$  ( $x = 60, 70$ ;  $n = 2, 3, 4, 8$ ;  $R$  — соответствующий заместитель). Изучение фазовых равновесий различного типа в системах, содержащих HWSF, проводилось ранее неоднократно, хотя исследования и носили фрагментарный характер. Так, изотермические диаграммы растворимости в бинарных системах типа HWSF– $H_2O$  и тройных системах HWSF–Salt– $H_2O$  (Salt — неорганическая соль или несколько неорганических солей) изучались в работах [7,8]. В дальнейшем полученные данные могут быть использованы для выделения и очистки аддуктов HWSF путем многостадийной рекристаллизации из водных растворов или, наоборот, очистки и разделения солевых компонентов также методом рекристаллизации (например, Tb–Gd или Nd–Pr). Исследования политермических фазовых равновесий твердое тело–жидкость (диаграммы плавкости в областях кристаллизации льда), т.е. криометрические исследования, проводились в системах указанного типа в работе [9]. В дальнейшем указанные данные были использованы для расчета парциальных термодинамических функций HWSF в растворах (по полуэмпирической модели экстремально сильно ассоциированных растворов — VD-AS [8]) и расчета процесса спиноподобного распада или диаграмм жидкостного расслаивания (равновесий жидкость–жидкость). Жидкофазное расслаивание изучалось в изотермических условиях исключительно в бинарных системах HWSF– $H_2O$  как методом

криометрии, так и методом динамического светорассеяния (DLS) [10]. Фазовые равновесия жидкость–пар, насколько известно авторам, ранее не изучались. Хотя именно для описания поведения избыточных термодинамических функций и дальнейшего расчета на их основе фазовых равновесий данные такого типа, полученные, например, изопиестическим методом [11], вероятно наиболее точным из существующих экспериментальных методов, являются актуальными.

Примем, что границы диффузионной устойчивости отвечают одновременно выполнению условия

$$(\partial^2 G / \partial X_N^2)_{T,P} = 0, \quad (\partial \mu_N / \partial X_N)_{T,P} = 0 \quad (1)$$

в рамках адекватной термодинамической модели и образованию макроассоциатов III порядка, установленному по данным DLS на этих частицах с линейными размерами в несколько микрометров. В формуле (1)  $G$  — молярный потенциал Гиббса раствора,  $X_N$  — молярная доля водорастворимого производного фуллерена,  $\mu_N$  — его химический потенциал. Однако, признав это, мы одновременно должны принять, что в области существования таких макроассоциатов раствор стал двухфазным и при закрепленных  $T, P$  невариантным. Значит, при дальнейшем увеличении брутто-концентрации производных фуллеренов  $X_N$  составы обеих сосуществующих жидких фаз изменяться не могут, а могут изменяться только их относительные массы. И такой эффект будет наблюдаться вплоть до полного исчезновения одной из жидких фаз. Раствор должен снова стать бесструктурным, моновариантным и диффузионно устойчивым. Такой процесс будет наблюдаться вплоть до образования насыщенного раствора, равновесного с кристаллогидратом производного фуллеренов. При достижении насыщения система вновь становится гетерогенной (двухфазной) и, значит, невариантной [12].

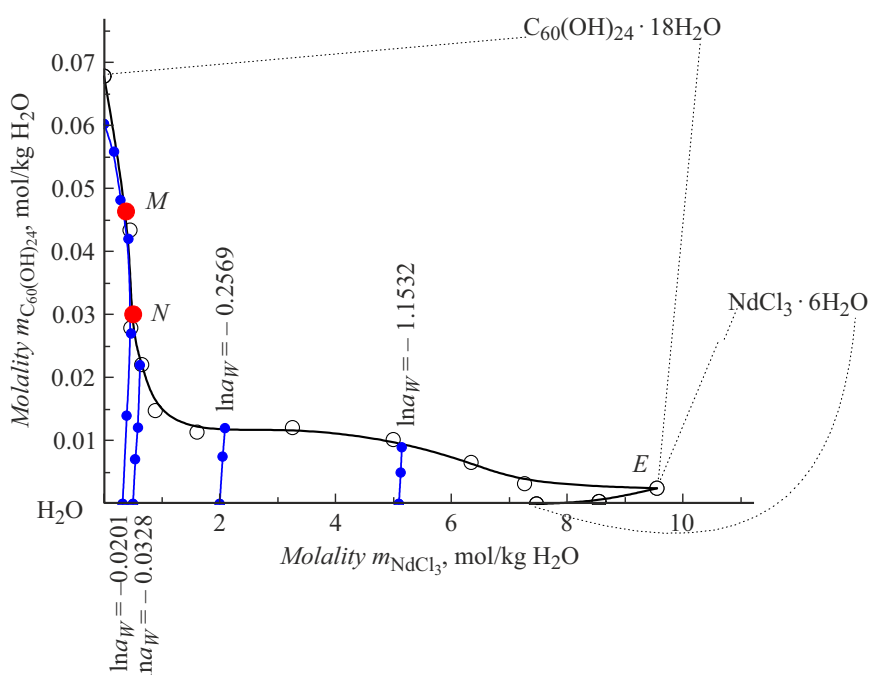


Диаграмма растворимости в тройной системе  $C_{60}(OH)_{24}-NdCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$ . Светлые кружки — экспериментальные данные,  $E$  — эвтоническая неинвариантная точка [13,14], синие кружки и линии — изоактиваты воды. Приведены также данные по логарифмам активности воды. Точки  $M, N$  — границы диффузионной устойчивости растворов, принадлежат спинодали. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

Сам факт повторного обретения диффузионной устойчивости бинарными растворами ранее авторами не отмечался, хотя по правилу фаз Гиббса вполне понятно, что бинарные насыщенные растворы не могут (при  $T, P = \text{const}$ ) находиться в равновесии с третьей — твердой — фазой. Мы связываем факт неустановления вторичного пересечения спинодали в указанных системах с особенностями изучения растворов методом DLS, обусловленными непрозрачностью концентрированных растворов.

Очевидно, что если жидкостное расслаивание (потеря диффузионной устойчивости растворами) наблюдалось в бинарных системах типа  $C_xR_n-H_2O$  или  $C_xR_nH_n-H_2O$ , то оно же может наблюдаться и в более многокомпонентных (например, тройных) системах типа  $C_xR_n-Salt-H_2O$  или  $C_xR_nH_n-Salt-H_2O$  ( $Salt$  — неорганическая, хорошо растворимая в воде соль), изученных ранее. Также очевидно, что такое расслаивание не наблюдается в бинарных насыщенных растворах  $C_xR_n-H_2O$  или  $C_xR_nH_n-H_2O$ , при максимальной концентрации производных фуллеренов, так как такие растворы восстановили свою диффузионную устойчивость. Не может быть расслаивания и в разбавленных растворах производных фуллеренов при высоких концентрациях кристаллогидратов  $Salt$ . А при некоторых „средних“ концентрациях производных фуллеренов такое расслаивание вполне возможно и даже ожидаемо, поскольку именно оно наблюдается в бинарных подсистемах этих тройных систем. Если это явление наблюдается, то оно должно быть локализовано на длинных

ветвях кристаллизации кристаллогидратов  $C_xR_n \cdot xH_2O$  или  $C_xR_nH_n \cdot xH_2O$ . Выраженный выпукло-вогнутый ( $\sigma$ -видный) характер, достаточно нетипичный для обычных водно-солевых диаграмм растворимости тройных систем, косвенно подтверждает такое предположение. Если это предположение справедливо, то уже в тройной системе образуются сразу три фазы: две расслаивающиеся жидкости и одна твердая фаза кристаллогидрата, т.е. система снова должна стать неинвариантной. Если это произойдет, то такому состоянию насыщенных растворов должно отвечать постоянство химических потенциалов, или постоянство активности, или постоянство парциальных давлений пара воды. Иными словами, части ветви растворимости кристаллогидрата  $C_xR_n \cdot xH_2O$  или  $C_xR_nH_n \cdot xH_2O$  должны одновременно представлять собой изоактивату воды. Чтобы проверить указанное предположение, мы выбрали наиболее популярное производное фуллерена —  $C_{60}(OH)_{24}$ , которое, кроме того, обладает максимальной растворимостью из известных производных  $m^{(s)} = 0.0678 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$  [8], что позволяет с умеренной точностью провести изопиестический эксперимент в области высоких концентраций  $C_{60}(OH)_{24}$  и соответственно низких концентраций  $Salt$ .

В качестве примера на рисунке приведена диаграмма растворимости в тройной системе  $C_{60}(OH)_{24}-NdCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$ . Светлыми кружками представлены экспериментальные данные по растворимости,  $E$  — эвтоническая неинвариантная точка [13,14], отвечающая совместному насыщению двумя твердыми кристаллогидратами

( $C_{60}(OH)_{24} \cdot 18H_2O$  и  $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ ). Синие кружки и линии — изоактиваты воды, полученные нами изопиестическим методом. На рисунке также представлены данные по логарифмам активности воды. В качестве раствора сравнения использованы растворы бинарной системы  $LiCl-H_2O$ .

Следует также отметить, что экспериментальное получение самой „разбавленной“ изоактиваты при  $\ln a_w = -0.0201$  а.у. представляет собой весьма медленный процесс, который в данном случае занял 40 суток. Несколько быстрее снималась следующая изоактивата при  $\ln a_w = -0.0328$  а.у. — 14 суток. Это связано с необходимостью установления частичного — изопиестического — равновесия (когда выравниваются химические потенциалы или парциальные давления летучего компонента —  $H_2O$ , но не растворенных нелетучих компонентов) в очень разбавленных (в моляльных концентрациях) растворах. Это установление требует перекачки через паровую фазу весьма больших относительных масс растворителя из бюксов сравнения в бюксы с исследуемыми растворами или наоборот. Более того, если в концентрированных растворах можно создать относительно глубокий вакуум (например, для самой концентрированной изоактиваты на рисунке при  $\ln a_w = -1.1532$  а.у. можно откачать изопиестический реактор до остаточного давления воздуха  $P \leq 8$  mm Hg и раствор не закипает), то для разбавленных растворов доступное остаточное давление много больше, для самой разбавленной изоактиваты оно составляет  $P \sim 23-24$  mm Hg, а как известно, скорость установления изопиестического равновесия и остаточное давление паров воздуха — величины, изменяющиеся строго антибатно [11]. Именно по этой причине можно изучать изопиестическим методом растворы системы  $C_{60}(OH)_{24}-H_2O$ , близкие к насыщению при  $m_{C_{60}(OH)_{24}} = 0.05-0.07$  mol/kg  $H_2O$ , но никак не существенно более разбавленные растворы при  $m_{C_{60}(OH)_{24}} = 0.001-0.01$  mol/kg  $H_2O$  (изопиестический эксперимент в этом случае длился бы годами).

Из рисунка видно, что часть ветви кристаллизации кристаллогидрата  $C_{60}(OH)_{24} \cdot 18H_2O$  в тройной системе  $C_{60}(OH)_{24}-NdCl_3-H_2O$  при  $25^\circ C$  практически совпадает с изоактиватой воды при  $\ln a_w = -0.0201$  а.у., т.е. система расслаивается (между точками  $M$  и  $N$  на рисунке). Потерю диффузионной устойчивости насыщенного раствора можно продемонстрировать и с помощью несколько другого рассуждения. При движении по ветви кристаллизации фазы постоянного состава к эвтонической точке активность воды в состоянии стабильного равновесия жидкой фазы должна монотонно понижаться, что было, в частности, показано в работах [13,14]. В нашем же случае на участке  $M-N$  активность воды неизменна, что противоречит критериям диффузионной устойчивости.

Таким образом, в работе описано явление последовательной иерархической ассоциации, наблюдаемой в бинарных и тройных водных растворах производных легких фуллеренов:  $C_{60}$  и  $C_{70}$  (фуллеренолов, аддуктов

фуллеренов с карбоновыми кислотами, аминокислотами, низкомолекулярными белками), которое приводит к образованию жидкофазных микрогетерогенных систем в области промежуточных концентраций (между чистым растворителем и насыщенными растворами). В результате исследования динамического светорассеяния, криометрических измерений в бинарных водных растворах производных фуллеренов и изучения растворимости в тройных водно-солевых системах с участием неорганических солей металлов получены непротиворечивые согласованные экспериментальные данные.

### Финансирование работы

Исследования поддержаны грантом Российского научного фонда № 23-23-00064 (<https://rscf.ru/project/23-23-00064>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] R.E. Smalley, *Nature*, **318** (6042), 162 (1985). DOI: 10.1038/318162a0
- [2] R.E. Smalley, *Rev. Mod. Phys.*, **69** (3), 723 (1997). DOI: 10.1103/revmodphys.69.723
- [3] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32** (8), 1138 (1993). DOI: 10.1002/anie.199311381
- [4] N. Martín, *Chem. Commun.*, N 20, 2093 (2006). DOI: 10.1039/b601582b
- [5] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе, *Фуллерены* (Экзамен, М., 2005).
- [6] K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, A.S. Kritchenkov, I.V. Murin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52** (46), 16095 (2013). DOI: 10.1021/ie401590g
- [7] N.A. Kulenova, N.A. Charykov, V.A. Keskinov, A.A. Gur'eva, V.P. German, D.G. Letenko, *Processes*, **11** (12), 3354 (2023). DOI: 10.3390/pr11123354
- [8] N.A. Charykov, V.A. Keskinov, K.A. Tsvetkov, A. Kanbar, K.N. Semenov, L.V. Gerasimova, Z.K. Shaimardanov, B.K. Shaimardanova, N.A. Kulenova, *Processes*, **9** (2), 349 (2021). DOI: 10.3390/pr9020349
- [9] N.A. Charykov, K.N. Semenov, E.R. López, J. Fernández, E.B. Serebryakov, V.A. Keskinov, I.V. Murin, *J. Mol. Liq.*, **256**, 305 (2018). DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.177
- [10] A.A. Shestopalova, K.N. Semenov, N.A. Charykov, V.N. Postnov, N.M. Ivanova, V.V. Sharoyko, V.A. Keskinov, D.G. Letenko, V.A. Nikitin, V.V. Klepikov, I.V. Murin, *J. Mol. Liq.*, **211**, 301 (2015). DOI: 10.1016/j.molliq.2015.07.022
- [11] *Вопросы физической химии растворов электролитов*, под ред. Г.И. Микулина (Химия, Л., 1968), с. 222–239.
- [12] А.В. Сторонкин, *Термодинамика гетерогенных систем* (Изд-во ЛГУ, Л., 1967).
- [13] Н.А. Чарыков, А.В. Румянцев, М.В. Чарыкова, *ЖФХ*, **72** (10), 1746 (1998). [N.A. Charykov, A.V. Rumyantsev, M.V. Charykova, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **72** (10), 1577 (1998).].
- [14] Н.А. Чарыков, А.В. Румянцев, М.В. Чарыкова, *ЖФХ*, **72** (1), 39 (1998). [N.A. Charykov, A.V. Rumyantsev, M.V. Charykova, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **72** (1), 32 (1998).].