

GĘSTOŚĆ NIEKTÓRYCH ROZTWORÓW WZROSTOWYCH FLUORENU W OBSZARZE METASTABILNEGO PRZESYCENIA

B. Marciniak, I. Kotuła, A. Makówka

Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna,
42-200 Częstochowa, al. Armii Krajowej 13/15

Wyznaczono doświadczalnie temperaturowe i stężeniowe zależności gęstości roztworów fluorenu w czterech rozpuszczalnikach halogenopochodnych takich jak: 1,1dichloroetan (1,1-dCHLE); 1,2 dichloroetan (1,2-dCHLE); tetrachloroetylen (tetraCHLE); trichloroetylen (triCHLE), w zakresie temperatur 288 K – 313 K, dla pięciu różnych stężeń każdego roztworu podczas ich powolnego chłodzenia. W tym zakresie temperatur badane roztwory zmieniały się od stanu nienasyconego do stanu przesyconego, aż osiągnęły stan maksymalnego przechłodzenia, który objawiał się zmianą mierzonej gęstości. Na tej podstawie oszacowano wartości szerokości obszarów metastabilnego przechłodzenia roztworów (ΔT_{max}).

Stwierdzono, że doświadczalne wyniki pomiarów gęstości najlepiej opisują równania liniowe w postaci $d = d_0 + AT$ i $d = d_{solv} + Bc_m$, gdzie d , d_0 i d_{solv} oznaczają odpowiednio gęstość roztworu, gęstość roztworu w 0 K i gęstość rozpuszczalnika w temperaturach pomiaru.

WSTĘP

Do projektowania i kontroli procesów wzrostu kryształów z roztworów, niezbędna jest wiedza o właściwościach fizycznych tych roztworów, np: rozpuszczalność i gęstość [1].

W naszym laboratorium prowadzone są badania nad otrzymywaniem monokryształów węglowodorów aromatycznych z roztworów [2]. Znajomość gęstości tych roztworów, szczególnie w obszarach ich stanu

metastabilnego przechłodzenia, jest więc bardzo ważna przy planowaniu i analizie prowadzonego procesu wzrostu.

Niniejsza praca zawiera wyniki wyznaczonych doświadczalnie temperaturowych i stężeniowych zależności gęstości roztworów fluorenu w czterech rozpuszczalnikach halogenopochodnych, w funkcji powoli (4,3 K/h) obniżanej temperatury w zakresie od 313 do 288 K.

Wyniki badań doświadczalnych wykorzystano do oszacowania wartości maksymalnego przechłodzenia roztworów (ΔT_{\max}), które są zwykle traktowane jako miara szerokości obszaru metastabilnego, oraz ustalenia charakteru zmian temperaturowych i stężeniowych zależności gęstości.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiały

Do badań stosowano fluoren cz.d.a. (POCH), który był wstępnie dwukrotnie krystalizowany z benzenu a następnie z etanolu. W celu usunięcia zanieczyszczeń chemicznych, a głównie antracenu, produkt krystalizacji poddano cykloaddycji z 5% nadmiarem kwasu maleinowego w środowisku o-ksylenu [3]. Produkt cyklizacji antracenu i kwasu maleinowego wydzielono w postaci warstwy wodnej po zadaniu 0,1 M roztworem Na_2CO_3 . Oczyszczany fluoren krystalizowano z warstwy organicznej o-ksylenu a następnie osuszano przez odpompowanie tego rozpuszczalnika i dalszą sublimację próżniową produktu. W końcowym etapie oczyszczania zastosowano krystalizację strefową w wielostrefowym aparacie z pionowym zawieszeniem rurek, zawierających oczyszczony materiał zasklepiony w atmosferze spektralnie czystego azotu. Po przejściu 100 stref stopionych z szybkością 10 mm/h wycinano środkową część materiału zawartego w rurkach, łączono z takim samym materiałem z innych rurek i poddawano dalszym 100 przejściom z szybkością 2,3 mm/h.

Użyte do badań rozpuszczalniki firmy POCH za wyjątkiem 1,1-dCHLE (Fluka AG) osuszano bezwodnym Na_2SO_4 i destylowano na kolumnie z wypełnieniem przy dużym stosunku refluksu, bezpośrednio przed każdym pomiarem. Odbierano frakcje wrzące w temperaturach:

356,6 K; 330,5 K; 360,12 K i 394,5 K odpowiednio dla 1,2-dCHLE; 1,1-dCHLE; triCHLE i tetraCHLE.

Aparatura i metodyka pomiarów

Pomiary wykonano przy użyciu densytometru typu MG- 2P firmy Ecolab Kraków, działającego na zasadzie metody opisanej przez Kratky'ego i in. [4].

Budowę aparatu przedstawiono schematycznie na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat budowy densytometru.

Blok nadawczo-odbiorczy (1) stanowi wysokostabilny generator naturalnej częstotliwości drgań mechanicznego rezonatora w postaci U-rurki (9). Blok rejestracji i przetwarzania danych (3) umożliwia zarówno odczytywanie jak i rejestrację danych liczbowych okresu drgań oraz częstotliwości rezonansowych z dokładnością do 1 Hz.

Dzięki zastosowaniu 8-bitowego mikroprocesora, wyniki pomiarów gęstości i temperatury można odczytywać w jednostkach bezwzględnych: gęstość z dokładnością $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ kg/m³ i temperaturę z dokładnością $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ K.

Sonda densytometryczna wbudowana jest w termostat Peltier'a (5), który współpracuje z mikroprocesorowym regulatorem temperatury MRTP (4). Termostat Peltier'a służy do szybkiego i dokładnego termostatowania sondy, tak w procesie grzania jak i chłodzenia, w zakresie temperatur 288 K - 313 K.

Pomiar gęstości polega na wyznaczeniu okresów drgań U-rurki, którą pobudza się przy pomocy stałego magnesu o dużej mocy pola. Okresy drgań przelicza się na gęstości wg następującego wzoru :

$$d = \left(\frac{t^2 - t_w^2}{K} \right) + d_w \quad (1)$$

gdzie : K – stała kalibracyjna obliczona z równania $K = \frac{(t_w^2 - t_p^2)}{(d_w - d_p)}$.

d , d_w , d_p – odpowiednio gęstość roztworu, cieczy wzorcowej i powietrza
t , t_w , t_p – odpowiednio okres drgań U- rurki z roztworem, cieczą wzorcową i pustej U-rurki.

Badane roztwory fluorenu, o pięciu różnych stężeniach dla każdego rozpuszczalnika, przygotowano metodą wagową (dokładność ważenia $\pm 1 \cdot 10^{-8}$ kg). Wartości stężeń zestawiono w tabeli 2.

Zakresy stężeń roztworów fluorenu w poszczególnych rozpuszczalnikach dobrano w taki sposób, aby w temperaturze 313 K tj. najwyższej możliwej do uzyskania przy użyciu termostatu Peltier'a temperaturze, były one nienasycone. W tym celu posiłkowano się rozpuszczalnością fluorenu, wyznaczoną wcześniej metodą dynamiczną. Wyniki

rozpuszczalności przedstawiono na rysunku 2 w postaci zależności $\ln x_s = f(1/T_s)$

(x_s – ułamek molowy fluorenu, T_s - temperatura równowagi rozpuszczania).

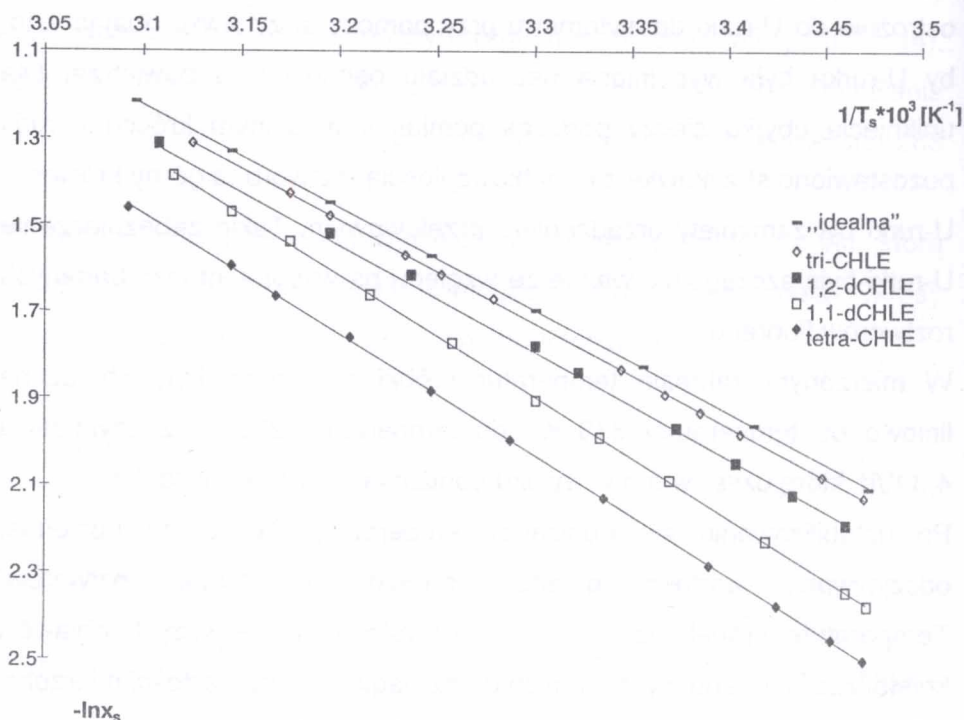
Próbki poszczególnych roztworów o objętości $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ wprowadzono ostrożnie do U-rurki densytometru przy pomocy strzykawki, dbając o to, by U-rurka była wypełniona bez udziału pęcherzyków powietrza. Dla uniknięcia ubytku cieczy podczas pomiarów w dolnym króćcu U-rurki pozostawiono strzykawkę z dodatkową ilością roztworu, a górny króciec U-rurki był zamknięty urządzeniem przelewowym. Takie zabezpieczenie U-rurki było szczególnie ważne ze względu na wysoką lotność badanych roztworów fluorenu.

W mierzonym zakresie temperatur próbki roztworów były chłodzone liniowo od temperatury 313 K do temperatury 288 K, z szybkością 4,3 K/h, którą uzyskiwano w wyniku obniżania temperatury co 1 K.

Po ustabilizowaniu się obniżanej temperatury na danym poziomie, odczytywano wartości gęstości mierzonych próbek roztworów. Temperaturę próbek obniżano aż do wystąpienia pierwszych objawów krystalizacji fluorenu wykrywanych przez nagłe zmiany wartości mierzonej gęstości.

WYNIKI POMIARÓW I DYSKUSJA

Wyniki pomiarów rozpuszczalności fluorenu przedstawiono na rysunku 2 w postaci zależności $\ln x_s = f(1/T_s)$



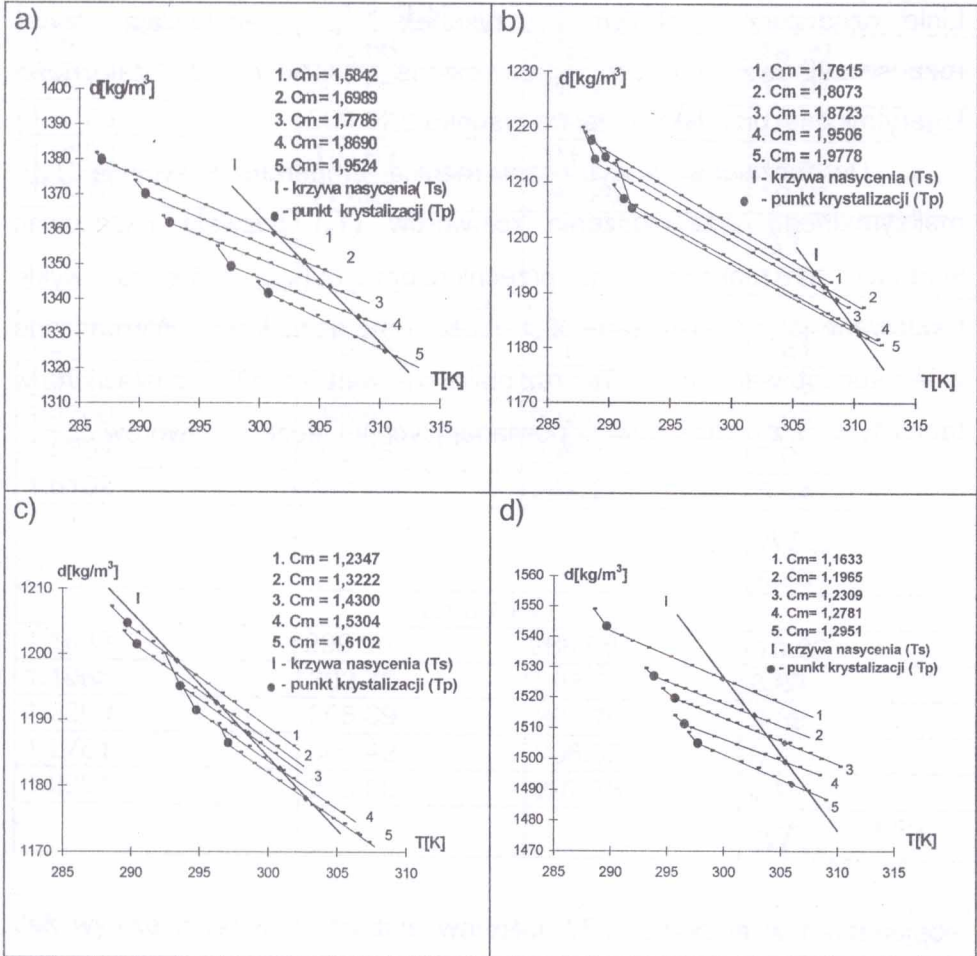
Rysunek 2. Rozpuszczalność fluorenu

Jak widać z rysunku 2, wszystkie badane roztwory są nieidealne z dodatnimi odchyleniami od rozpuszczalności „idealnej” obliczonej na podstawie znajomości temperatury i entalpii topnienia fluorenu. Nieidealność wzrasta w następującej kolejności roztworów : triCHLE; 1,2-dCHLE; 1,1-dCHLE do tetraCHLE.

Ponadto, jak wynika z naszych wcześniejszych obliczeń [5] współczynników aktywności fluorenu, przy użyciu klasycznego równania rozpuszczalności, wszystkie doświadczalne wartości tego współczynnika

są większe od jedności i mogą być dobrze skorelowane za pomocą modelu roztworów regularnych Scatcharda-Hildebranda. Świadczy to o regularnym charakterze tych roztworów i wykazywaniu przez nie dodatnich odchyżeń od prawa Raoult'a.

Zmierzone temperaturowe zależności gęstości roztworów fluorenu w czterech badanych rozpuszczalnikach, dla pięciu różnych stężeń każdego roztworu, przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Zależność zmierzonych gęstości roztworów od temperatury :

a) Fluoren-triCHLE

b) Fluoren-1,2-dCHLE

c) Fluoren-1,1-dCHLE

d) Fluoren-tetraCHLE

Jak widać z rysunku 3, gęstość roztworów wzrasta wraz z obniżaniem temperatury, aż do wystąpienia pierwszych objawów krystalizacji uwidocznionych nagłym wzrostem gęstości poszczególnych roztworów.

Istotnym wnioskiem, który wynika z analizy temperaturowych zależności gęstości, jest fakt, że zachowują one swój charakter zarówno jako roztwory nienasycone jak i w zakresie maksymalnego przechłodzenia.

Linie oznaczone symbolem I (rysunek 3), przedstawiają krzywe rozpuszczalności fluorenu przeniesione ilościowo z zależności logarytmicznej przedstawionej na rysunku 2.

Uwidoczniona na wykresach różnica temperatur nasycenia (T_s) i maksymalnego przechłodzenia roztworów (T_p) pozwala oszacować wartości ich maksymalnego przechłodzenia (ΔT_{max}), które są zwykle traktowane jako miara szerokości obszaru metastabilnego. Wyznaczone w ten sposób wartości T_s i T_p oraz obliczone wartości ΔT_{max} zestawiono w tabeli 1, wraz z wartościami odpowiadających im stężeń roztworów c_m .

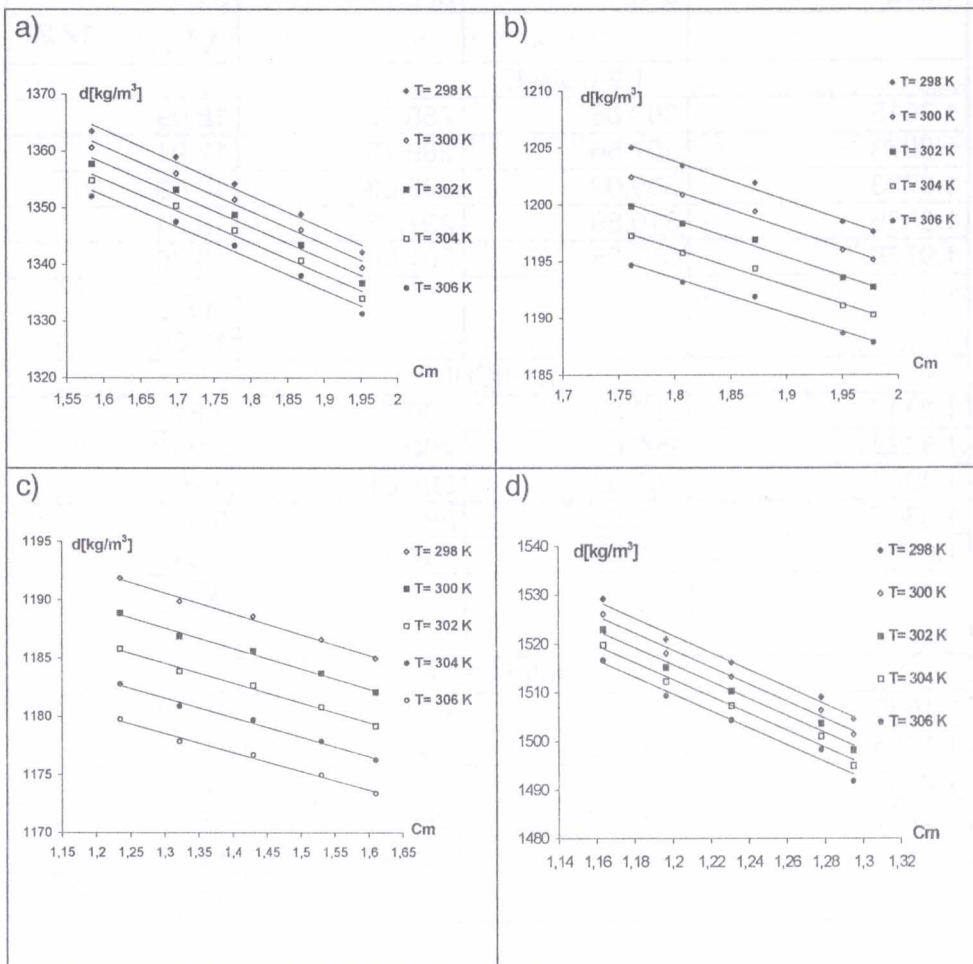
Tabela 1. Obliczone wartości szerokości obszarów metastabilnych ΔT_{\max}

$10^{-3}c_m$ [mol/m ³]	T_s [K]	T_p [K]	ΔT_{\max} [K]
tri-CHLE			
1.5842	301.22	286.87	14.35
1.6989	303.72	290.50	13.22
1.7786	305.85	292.52	13.33
1.8690	308.22	297.66	10.56
1.9524	310.42	300.77	9.65
			$\overline{\Delta T_{\max}}$ 12.22
1,2-dCHLE			
1.7615	306.66	288.57	18.09
1.8073	307.66	289.75	17.91
1.8723	309.02	289.83	19.19
1.9506	310.69	291.25	19.44
1.9778	311.25	291.90	19.35
			$\overline{\Delta T_{\max}}$ 18.80
1,1-dCHLE			
1.2347	293.34	289.73	3.61
1.3222	295.67	290.42	5.25
1.4300	298.57	294.61	3.96
1.5304	300.85	295.83	5.02
1.6102	302.75	297.11	5.64
			$\overline{\Delta T_{\max}}$ 4.70
tetra-CHLE			
1.1633	299.90	289.68	10.22
1.1965	302.70	293.87	8.83
1.2309	305.39	295.70	9.69
1.2781	305.42	296.55	8.87
1.2951	306.00	297.73	8.27
			$\overline{\Delta T_{\max}}$ 9.20

Jak wynika z tabeli 1, średnie wartości ΔT_{\max} wrastają w następującej kolejności rozpuszczalników: 1,1-dCHLE; tetraCHLE; triCHLE do 1,2-dCHLE. Jakkolwiek porządek wzrostu „idealności” roztworów nie pokrywa się z kolejnością wzrostu ΔT_{\max} , to można jednak zauważyć, że najbliższe „idealności” roztwory fluorenu w triCHLE i 1,2-dCHLE

charakteryzują się najszerszymi obszarami metastabilnego przechłodzenia.

Zależność gęstości roztworów od stężenia dla pięciu przykładowych wartości temperatur, przedstawiono na rysunku 4. Z przedstawionych zależności wynika, że gęstości roztworów w stałej temperaturze maleją gdy rośnie ich stężenie.



Rysunek 4. Zależności gęstości roztworów od stężenia :

a) Fluoren-triCHLE

b) Fluoren-1,2-dCHLE

c) Fluoren-1,1-dCHLE

d) Fluoren-tetraCHLE

Stwierdzono, że zmierzone temperaturowe i stężeniowe zależności gęstości można opisać za pomocą równań liniowych. Stałe korelacyjne tych równań : d_0 , d_{solv} , A i B oraz wartości odchyłek standardowych σ , zestawiono w tabeli 2.

Stała d_{solv} odpowiada gęstości rozpuszczalnika w temperaturze pomiaru, zaś d_0 gęstości roztworu w temperaturze 0 K przy założeniu, że roztwór w tych warunkach jest cieczą [6].

Średnie wartości względnego błędu procentowego zmierzonych gęstości rozpuszczalników od obliczonych stałych d_{solv} wynoszą : 0,31 %; 1,36 %; 2,69 % i 3,36 % odpowiednio dla triCHLE; 1,2-dCHLE; 1,1-dCHLE i tetraCHLE.

Porównano także wartości zmierzonych gęstości rozpuszczalników z odpowiednimi danymi literaturowymi [7]. Wartości względnych błędów procentowych wynoszą : 0,16 %; 0,86 % ; 0,17 % i 0,66 %, odpowiednio dla triCHLE, 1,2-dCHLE, 1,1-dCHLE i tetraCHLE

Na podstawie analizy wartości obliczonych stałych równań liniowych można stwierdzić, że stałe d_0 i A maleją ze wzrostem stężenia zaś d_{solv} i B maleją ze wzrostem temperatury.

Tabela 2. Obliczone stałe korelacyjne równań liniowych oraz wartości odchyień standardowych σ

$10^{-3}c_m$ [mol/m ³]	$d = d_0 + AT$			T_s [K]	$d = d_{solv} + Bc_m$		
	d_0 [kg/m ³]	-A	σ [kg/m ³]		d_{solv}	-B	σ [kg/m ³]
1	2	3	4	5	6	7	8
Fluoren- 1,2-dCHLE							
1,7615	1591,3	1,2962	1,4008	298	1265,9	34,496	0,3694
1,8073	1586,3	1,2847	1,0740	300	1262,1	33,805	0,3741
1,8723	1576,4	1,2566	1,0682	302	1254,4	32,369	0,3779
1,9506	1565,9	1,2329	0,4328	304	1258,3	33,083	0,3763
1,9778	1560,4	1,2175	1,7483	306	1250,5	31,614	0,3816
Fluoren- triCHLE							
1,5842	1792,1	1,4384	0,4738	298	1456,1	57,755	1,2703
1,6989	1787,0	1,4364	0,8278	300	1452,5	57,262	1,2824
1,7786	1762,4	1,3697	0,3445	302	1448,8	56,769	1,2958
1,8690	1753,4	1,3576	1,3053	304	1445,1	56,258	1,3039
1,9524	1748,2	1,3626	0,8005	306	1441,5	55,765	1,3200
Fluoren- 1,1-dCHLE							
1,2347	1643,5	1,5156	1,2347	298	1213,7	17,783	0,2804
1,3222	1636,4	1,4985	1,3222	300	1210,2	17,389	0,2787
1,4300	1630,7	1,4837	1,4300	302	1206,7	16,996	0,2774
1,5304	1619,0	1,4511	1,5304	304	1203,1	16,602	0,2766
1,6102	1615,6	1,4452	1,6102	306	1199,6	16,209	0,2762
Fluoren- tetraCHLE							
1,1633	2001,1	1,5834	1,6810	298	1733,1	176,07	1,2134
1,1965	1953,6	1,4519	0,4461	300	1729,1	175,25	1,2621
1,2309	1959,6	1,4879	0,4952	302	1725,1	174,43	1,3508
1,2781	1909,2	1,3428	0,6680	304	1721,1	173,61	1,4727
1,2951	1981,2	1,5994	0,7547	306	1717,1	172,82	1,6190

WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań upoważniają do wyciągnięcia następujących wniosków :

1. Wszystkie zbadane roztwory fluorenu są nieidealne z dodatnimi odchyleniami od rozpuszczalności „idealnej”, obliczonej na podstawie temperatury i entalpii topnienia fluorenu. Nieidealność tych roztworów wzrasta w następującej kolejności rozpuszczalników : triCHLE; 1,2-dCHLE; 1,1-dCHLE do tetraCHLE. Ponadto roztwory te są regularne z dodatnimi odchyleniami od prawa Raoult'a., na co wskazują wcześniej obliczone wartości współczynników aktywności fluorenu [5].
2. Zmierzone gęstości roztworów wzrastają liniowo dla danego stężenia, wraz z powolnym obniżaniem temperatury, aż do osiągnięcia maksymalnego przechłodzenia przy którym obserwuje się wzrost gęstości, rysunek 3. Zależności te można opisać przy użyciu równania liniowego w postaci: $d = d_0 + A \cdot T$, w całym zakresie temperatur.
3. Oszacowane na podstawie różnic temperatur maksymalnego przechłodzenia i rozpuszczalności fluorenu, wartości szerokości obszaru metastabilnego ΔT_{\max} rosną w następującej kolejności : 1,1-dCHLE ; tetraCHLE ; triCHLE i 1,2-dCHLE.
4. Wyznaczone stężeniowe zależności gęstości wskazują, że gęstość roztworów maleje ze wzrostem stężenia. Zależności te można opisać przy użyciu równania liniowego w postaci :
$$d = d_{\text{solv}} + B \cdot c_m.$$

LITERATURA

1. W. J. Fredericks, M.C. Hammonds, S.B. Howard, F. Roscnberger, *J.Cryst. Growth*, 141, 183 (1994)
2. I. Kotuła, B. Marciniak, „Solubility, thermodynamical properties and solvent selection of some growth solutions of acenaphthene”, in Solid

- State Crystals : Materials Science and Applications, ed. J. Žmija, A. Rogalski, J. Zieliński, Proc. *SPIE* 3178, 151 (1997)
3. B. Marciniak, E. Drogowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 27, 417 (1990)
 4. J. O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger, Enzyme structure, methods in enzymology, Academic Press, New York, (1973)
 5. I. Kotuła, B. Marciniak, „Solubility, solvent selection and thermodynamical properties of some growth solutions of fluorene”, in Solid State Crystals: Materials Science and Applications, ed. J. Žmija, A. Rogalski, J. Zieliński, Proc. *SPIE* 3724, 75 (1999)
 6. B. S. Guriewich, W. M. Biednow, *Zh. Fiz. Khim.*, 46, 2673 (1972)
 7. J. Riddick, B. W. Bunger, *Techniques of Chemistry*, Vol II – Organic Solvents, 3 rd ed Wiley – interscience, New York (1970)

