

C₆₀ 和 C₇₀ 在几种溶剂中的溶解度与温度的关系 *

周锡煌 刘建本** 金朝霞 顾镇南 武永庆 孙亦梁
(北京大学化学系, 北京 100871)

关键词: 富勒烯, C₆₀, C₇₀, 溶解度

溶解度是富勒烯 C₆₀ 和 C₇₀ 的基本物理化学常数之一. 自电弧法合成富勒烯成功以后^[1], 人们就很重视 C₆₀ 和 C₇₀ 在各种溶剂中的溶解性能. 由于在分离、分析富勒烯和研究其化学反应时, 往往是在溶液中的, 因此, 不少科学家很快就测定了 C₆₀ 和 C₇₀ 室温下在多种有机溶剂中的溶解度^[2-4], Ruoff 还研究了 C₆₀ 的溶解度与温度的关系^[5].

我们曾在用重结晶法分离提纯 C₆₀ 和 C₇₀ 的研究中初步测定了它们在甲苯、邻二甲苯和二硫化碳几种溶剂中的溶解度^[6]. 本文是在此基础上进一步研究它们在这些溶剂中的溶解度与温度的关系. 实验结果表明, C₆₀ 的溶解度变化是异常的, 即存在一个最大溶解度温度; C₇₀ 的溶解度变化是正常的. 在甲苯中 C₆₀ 和 C₇₀ 的溶解度差别不大, 而在邻二甲苯和二硫化碳中 C₇₀ 的溶解度比 C₆₀ 大得多.

1 实验部分

1.1 C₆₀ 和 C₇₀ 的样品处理

用重结晶和液相色谱相结合的方法分离得到的粉末状晶体在 100°C 时真空脱气约 2 小时, 除去被吸附的残留溶剂. C₆₀ 和 C₇₀ 的含量经高压液相色谱法测定分别为 99.9% 和优于 98%.

1.2 溶剂的处理

将市售的甲苯 (AR)、邻二甲苯 (CP) 和二硫化碳 (AR) 均以 P₂O₅ 干燥处理, 经简单蒸馏, 收集各自沸点附近 (沸程 ±0.2°C) 的馏分.

1.3 实验装置

制取饱和溶液时, 在两个不同的温度段分别以下述方法进行. 当温度高于 10°C 时, 采用水恒温槽, 电磁搅拌使固体样品溶解, 样品管为一端带有 0.5 μm 玻璃砂芯的 U 形管; 温度低于 10°C 时, 采用半导体制冷的酒精浴恒温槽, 电动搅拌使样品溶解, 样品管为磨口试管. 前一种恒温槽温度控制范围为 ±0.2°C; 后者为 ±0.3°C.

1.4 饱和溶液的制取

在样品管里加入适量的溶剂和过量的 C₆₀ 或 C₇₀ 晶体 (约为饱和需要量的 5 倍), 恒温搅拌 6 小时以上, 使溶液达到饱和, 静置 5 小时后取样. 当用 U 形管制样时, 从一端通氩气使清液部

1995-11-03 收到初稿, 1995-11-28 收到修改稿. 联系人: 顾镇南. * 国家自然科学基金, 国家科委基础科学基金, 国家教委基础科学基金联合资助项目 ** 湖南省吉首大学访问学者

分通过玻璃砂芯, 用注射器吸取滤液; 当用磨口试管制样时, 用带 $0.5\mu\text{m}$ 滤膜的注射器吸取上清液.

为了核实上述条件下制取的溶液是否恰好饱和, 实验中还多次用析出晶体的方法获得饱和溶液. 试验结果表明, 在实验误差范围内, 两法制取的饱和溶液样品所测定的结果相符.

1.5 溶解度的确定

用相同的溶剂稀释饱和溶液, 使之适于 72 型分光光度计的测量范围. 为减小误差, 将被测溶液与两个标准溶液依次进行测定. C_{60} 和 C_{70} 的标准溶液分别用甲苯、邻二甲苯和二硫化碳作溶剂, 用称重配制得到. C_{60} 标准溶液的浓度分别为 $0.25, 0.50, 0.75$ 和 $1.00\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$; C_{70} 标准溶液的浓度分别为 $0.025, 0.050, 0.075$ 和 $0.100\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$. 各系列标准溶液的吸光度与浓度的线性关系很好.

2 实验结果

2.1 C_{60} 溶解度测定结果

图 1 给出 C_{60} 溶解度随温度变化曲线. 从图中可以看出, 在被试验的三种溶剂中, 溶解度曲线均为异常. 随着温度的升高溶解度增大, 上升至某一温度时溶解度有一最大值. 此后, 随着温度的上升溶解度又开始减小. 以甲苯和二硫化碳为溶剂时, 最大值在 0°C 附近. 与文献^[5]测得的 8°C 相近, 但以邻二甲苯为溶剂时最大值却在 30°C 附近.

在 25°C 时, C_{60} 在甲苯、邻二甲苯和二硫化碳中的溶解度分别为 $2.9, 9.3$ 和 $7.7\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$.

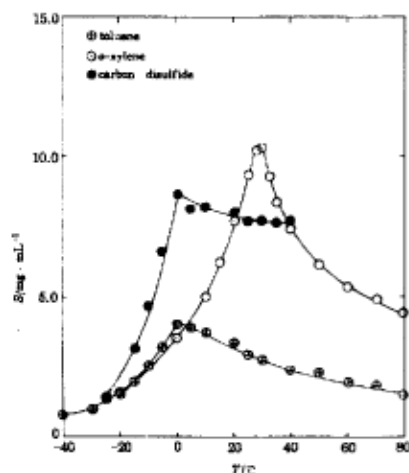


图 1 C_{60} 在有机溶剂中的溶解度 (S)
Fig.1 The solubility (S) of C_{60} in organic solvents

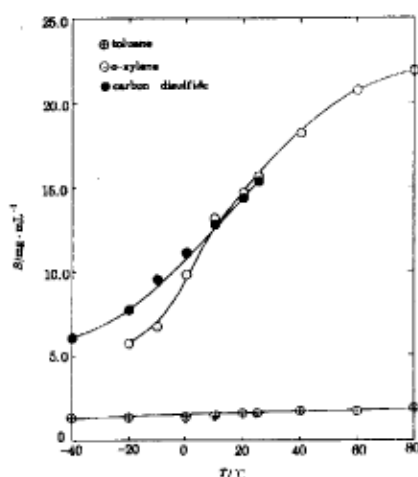


图 2 C_{70} 在有机溶剂中的溶解度 (S)
Fig.2 The solubility (S) of C_{70} in organic solvents

2.2 C_{70} 溶解度测定结果

图 2 给出 C_{70} 溶解度随温度变化曲线. 从图中可以看出, 在被试验的三种溶剂中, 溶解度曲线均为正常. 即溶解度随温度的上升而增大.

在 25°C 时, C_{70} 在甲苯、邻二甲苯和二硫化碳中的溶解度分别为 $1.5, 15.6$ 和 $15.3\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$.

2.3 讨论

(1) 溶解度测量的误差主要来自于取样稀释和吸光度的测定. 经试验, 同一饱和溶液多次取样稀释, 吸光度测定值波动范围在 $\pm 2\%$ 内; 同一溶液的多次吸光度测量波动范围也在 $\pm 2\%$ 内,

加上标准溶液配制等引起的误差, 溶解度测定累积误差大约为 $\pm 5\%$ 。

(2) 溶解度测量值的准确程度显然取决于饱和溶液的制取。未饱和与过饱和都会造成很大的误差。为了避免这两种情况对测量结果的影响, 实验中必须采取过量晶体溶解至饱和以及从过饱和溶液析出晶体使之饱和两种制样方法对测量结果进行核对。

(3) C_{60} 和 C_{70} 粉末晶体处理方法不同, 会使测得的溶解度数值产生很大差别。经分离提纯得到的晶体, 最后一步往往采用抽真空脱气, 以除去被吸附的溶剂。加热温度的控制对样品的溶解性能影响很大。试验中发现, 当加热温度高于 200°C 时, 温度越高, 溶解性能越差, 在 150°C 以下脱气温度的影响较小。故本实验所用的 C_{60} 和 C_{70} 样品均控制在 100°C 抽真空脱气处理。

参 考 文 献

- 1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Nature*, **1990**, **347**:354
- 2 Sivaraman N, Dhamodaran R, Kaliappen I, et al. *J. Org. Chem.*, **1992**, **57**:6077
- 3 Sivaraman N, Dhamodaran R, Kaliappan I, et al. *Fullerenes Sci. & Tech.*, **1994**, **2**(3):233
- 4 Ruoff R S, Tse D S, Maihotra R, Lorents D C. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**:3379
- 5 Ruoff R S, Malhotra R, Huestis D L, et al. *Nature*, **1993**, **362**:140
- 6 Zhou X H, Gu Z N, Wu Y Q, et al., *Carbon*, **1994**, **32**:935

Temperature-dependent Solubilities of C_{60} and C_{70} in Some Solvents

Zhou Xihuang Liu Jianben Jin Zhaoxia Gu Zhennan Wu Yongqing Sun Yiliang
(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The solubilities of C_{60} and C_{70} in toluene, *o*-xylene and CS_2 between melting point and boiling point have been measured. The temperature-dependent solubility of C_{60} displays the anomalous behavior. A solubility maximum of C_{60} around 0°C for toluene and CS_2 , and around 30°C for *o*-xylene was observed. The temperature-dependent solubility of C_{70} displays the normal behavior in the same solvents.

Keywords: Fullerene, C_{60} , C_{70} , Solubility