

邻、间、对二甲苯与八甲基环四硅氧烷 的过量摩尔体积^{*}

欧阳钢锋, 陆贵增, 潘传荣, 杨洋溢, 黄钟奇
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 在 298.15 K 时用振动管密度计在全浓度范围内测量了邻、间、对二甲苯分别与八甲基环四硅氧烷 (D4) 组成的 3 个二元液体混合物的密度, 并计算了此 3 个二元体系的过量摩尔体积 V^E 。3 个二元体系的 V^E 均为负值, 大小顺序为: 间二甲苯 > 对二甲苯 > 邻二甲苯。

关键词: 过量体积; 二甲苯; 八甲基环四硅氧烷

中图分类号: O642.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 04-0047-03

八甲基环四硅氧烷 (D4) 是重要的有机硅单体, 具有表面张力低的特点。为了获得混合二甲苯各异构体分子与其它分子间相互作用的信息, 曾报道了二甲苯异构体与四氢呋喃、叔丁基甲醚、异丙醇、叔丁醇^[1-3] 等含氧原子的溶剂组成的二元体系的过量摩尔体积。本文测定了邻、间、对二甲苯分别与八甲基环四硅氧烷组成的二元体系在 298.15 K 时的密度, 并计算了 3 个二元体系的过量摩尔体积。本文报道的过量摩尔体积数据, 未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试 剂

八甲基环四硅氧烷 (D4): 工业级原料, 经高效精馏柱精馏, 取中间馏分; 邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯均为国产化学纯试剂, 经高效精馏柱减压精馏, 取中间馏分。经 PE Auto system XL 气相色谱分析, 邻、间、对二甲苯的纯度 ($w/\%$) 分别为 99.99、99.53、99.99; 八甲基环四硅氧烷的纯度 ($w/\%$) > 99.9。所有试剂均用 0.4 nm 分子筛干燥并存放于干燥器中备用。

各试剂在 298.15 K 时的密度, 用 Anton Paar DMA4500 型振动管密度计测定, 并与文献值同列于表 1。

1.2 实验方法

八甲基环四硅氧烷与邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯组成的 3 个二元液体混合物在 298.15 K 的密度用 Anton Paar DMA4500 型振动管密度计测定, 仪器内置恒温精度为 ± 0.01 K。每次测定前用干燥

空气和二次蒸馏水对密度计进行校正, 精确至 $1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 误差为 $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。空气与水的密度测定值 (文献值), 在 298.15 K 时分别为 $0.00118 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.001184 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[6]}$), $0.99704 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.997043 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[7]}$)。溶液的配制用称量法, 电子天平精度为 $\pm 0.0001 \text{ g}$ 。

表 1 298.15 K 时纯液体的密度¹⁾

Tah 1 Densities of pure liquids at 298.15 K

纯液体	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	
	实验值	文献值
D4	0.95033, 0.95603 ²⁾	0.9561 ^{2)[4]}
邻二甲苯	0.87592	0.87563 ^{1)[5]}
间二甲苯	0.85978	0.85986 ^{1)[5]}
对二甲苯	0.85685	0.85662 ^{1)[5]}

1) 带上标 20 的为 293.15 K 时的数据

2 结果和讨论

二元液体混合物的过量摩尔体积 $V^E / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 用下式计算:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

V^E 与摩尔分数 x 之间的关系, 用 Redlich Kister 方程拟合^[8]:

$$V^E = x(1-x) \sum_{i=0}^k A_i (2x-1)^i \quad (2)$$

上式 (1)、(2) 中, x_1 、 x_2 分别为组分 1 和 2 的摩尔分数, M_1 、 M_2 分别为组分 1 和 2 的摩尔质量, ρ_1 、 ρ_2 为纯组分 1 和 2 的密度, ρ 为溶液的密度, A_i 为方程

* 收稿日期: 2003-12-25

基金项目: 国家 973 计划资助项目 (G2000026302)

作者简介: 欧阳钢锋 (1970 年生), 男, 讲师; E-mail: cesoygf@zsu.edu.cn

(2) 的拟合系数。

各体系的密度、 V^E 的实验值列于表 2；各体系的 A_i 列于表 3；图 1 为 298.15 K 时八甲基环四硅氧烷分别与邻、间、对二甲苯组成的二元体系的实验值及拟合得到的光滑曲线。

表 2 298.15 K 时邻、间、对二甲苯分别与 D4 体系组成的 3 个二元体系的密度和 V^E

Tab 2 The densities and excess molar volumes for o -xylene+D4, m -xylene+D4, p -xylene+D4 systems at 298.15 K

$x((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4 + (1-x) o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$			$x((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4 + (1-x) m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$		
x_1	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	x_1	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0	0.87592	0	0.5502	0.93476	-0.572
0.0504	0.88605	-0.175	0.6002	0.93712	-0.524
0.1006	0.89447	-0.300	0.6525	0.93941	-0.479
0.1517	0.90191	-0.421	0.6994	0.94125	-0.423
0.2007	0.90791	-0.487	0.7502	0.94306	-0.351
0.2507	0.91339	-0.561	0.8004	0.94479	-0.299
0.2998	0.91799	-0.593	0.8505	0.94633	-0.226
0.3497	0.92212	-0.610	0.8996	0.94774	-0.155
0.4019	0.92599	-0.623	0.9498	0.94906	-0.072
0.4523	0.92929	-0.616	1	0.95033	0
0.5077	0.93251	-0.593			
$x((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4 + (1-x) p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.85978	0	0.5488	0.92938	-0.311
0.0499	0.87110	-0.108	0.6004	0.93258	-0.285
0.1003	0.88081	-0.182	0.6520	0.93552	-0.258
0.1515	0.88940	-0.250	0.7067	0.93835	-0.217
0.2002	0.89649	-0.292	0.7522	0.94052	-0.178
0.2500	0.90295	-0.334	0.7999	0.94267	-0.144
0.3071	0.90937	-0.349	0.8551	0.94498	-0.102
0.3511	0.91384	-0.365	0.9003	0.94673	-0.062
0.4009	0.91839	-0.370	0.9486	0.94851	-0.026
0.4520	0.92253	-0.352	1	0.95033	0
0.4998	0.92607	-0.335			
$x((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4 + (1-x) p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$					
0	0.85685	0	0.5495	0.92927	-0.463
0.0498	0.86871	-0.147	0.5997	0.93239	-0.417
0.1003	0.87889	-0.251	0.6493	0.93530	-0.388
0.1500	0.88765	-0.349	0.7002	0.93799	-0.338
0.2001	0.89521	-0.402	0.7495	0.94042	-0.293
0.2499	0.90196	-0.466	0.8005	0.94270	-0.229
0.3001	0.90790	-0.499	0.8503	0.94479	-0.170
0.3503	0.91316	-0.514	0.9004	0.94673	-0.103
0.3999	0.91783	-0.521	0.9501	0.94857	-0.048
0.4501	0.92208	-0.516	1	0.95033	0
0.5004	0.92588	-0.491			

从图 1 可知, 在 298.15 K 时 D4 分别与邻二甲苯、间二甲苯和对二甲苯组成的 3 个二元体系的 V^E

均为负值。在等摩尔组成时, D4 与二甲苯异构体组成的二元体系的 V^E 值的大小顺序为: 间二甲苯>对二甲苯>邻二甲苯。

表 3 各体系对于方程(2)的 A_i 和 σ_{V^E}

Tab 3 The A_i and σ_{V^E} of the equation (2)

体系	邻二甲苯+D4	间二甲苯+D4	对二甲苯+D4
A_0	-2.3899	-1.3489	-1.9650
A_1	-0.9948	-0.7666	-0.9204
A_2	-0.1475	-0.1049	-0.1805
A_3	-0.1114	-0.1048	-0.1387
A_4	-0.1354	0.1004	0.1774
σ_{V^E} ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)	0.0056	0.0045	0.0063

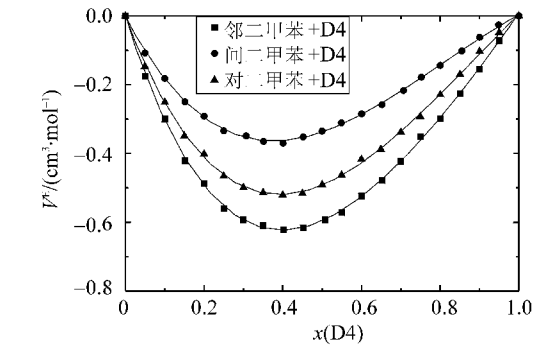


图 1 298.15 K 时邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯分别与 D4 组成 3 个体系的 V^E-x 关系图

Fig. 1 Excess molar volumes V^E-x for o -xylene+D4, m -xylene+D4, p -xylene+D4 at 298.15 K

邻二甲苯+D4、间二甲苯+D4 和对二甲苯+D4 3 个二元体系的 V^E 为负值, 可能是因为 D4 分子是一个大的八元环, 同时有八个甲基支链, 分子间的空隙较大, 与二甲苯异构体组成二元体系后, 二甲苯分子进入 D4 分子间的空隙, 使分子可以堆积得更紧密一些, 因此 V^E 为负值。分子的空间位阻对 V^E 值产生正值贡献。3 个二甲苯异构体中邻二甲苯的空间位阻最小, 因而对过量体积正值的贡献也最小, 而间二甲苯的空间位阻最大, 过量体积正值的贡献也最大。因此在等摩尔组成时, 过量体积的大小顺序为: 间二甲苯>对二甲苯>邻二甲苯。这一结果与其它二甲苯异构体过量体积的研究^[1-3] 结果相符。

参考文献:

[1] 曾兴顺, 欧阳钢锋, 张明艳, 等. 邻、间、对二甲苯及乙苯与四氢呋喃的过量体积[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2002, 41(2): 111-113.

- [2] 张明艳, 陆贵增, 欧阳钢锋, 等. 叔丁基甲醚与二甲苯异构体的过量摩尔体积[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 42(3): 33—36.
- [3] OUYANG G F, HUANG Z Q, OU J M. Excess molar volumes and surface tensions of xylene with 2-propanol or 2-methyl-2-propanol at 298.15 K[J]. J Chem Eng Data, 2003, 48: 195—197.
- [4] LIDE D R, MILNE G W A. CRC handbook of data on common organic compounds[M]. CRC Press Inc, 1995.
- [5] Thermodynamic Research Center. TRC databases for chemistry and engineering thermodynamic tables[M]. Taxes, Taxes A & M University System, 1998.
- [6] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [7] BETTIN H, SPIEWECK F. Die dichte des wassers als funktion der temperatur nach einfuehrung der internationalen temperaturskala von 1990[J]. PTB-Mitt. 1990, 100: 195—196.
- [8] RIDLICH O, KISTER A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions[J]. Ind Eng Chem, 1948, 40: 345—348.

Excess Molar Volumes of *o*-, *m*-, *p*-Xylene with Octamethylcyclotetrasiloxane at 298.15 K

OUYANG Gang feng, LU Gui zeng, PAN Chuan rong, YANG Yang yi, HUANG Zhong qi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Densities for binary mixtures of octamethylcyclotetrasiloxane with *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene respectively were determined at 298.15 K, and their excess molar volumes were derived. It was showed that the excess molar volumes V^E are negative for these three binary systems, and the V^E values are in the order of *m*-xylene > *p*-xylene > *o*-xylene.

Key words: excess molar volume; xylene; octamethylcyclotetrasiloxane

(上接第 46 页)

The Research of Transport Mechanism and CMR Effect in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$)

PENG Zhen sheng^{1,2}, GUO Huan yin², CAI Zhi rang², TONG Wei¹

(1. Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Department of Physics, Suzhou College, Suzhou AnHui 234000, China)

Abstract: To report the extraordinary colossal magnetoresistance (CMR) behavior in Mn site doped system $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$). It was found that the substitution with Cr on Mn sites introduces an additional bump in zero field resistivity curve. With increasing Cr content, this additional bump grows up drastically while the original resistivity peak associated with magnetic order transition diminishes gradually. Under applied magnetic field, both bumps of resistivity are deeply compressed, which leads to the appearance of double peak in CMR response. As a result, the temperature range of CMR response is significantly broadened, from the lowest to near room temperature. These results prove that Mn site element substitution could be a potent way in tuning CMR response.

Key words: colossal magnetoresistance; transport mechanism; CMR of wide temperature range; element substitution