

1. Кута Я., Егер Э. Методы измерения в электрохимии.— М.: Мир, 1977.—Т. 1. 585 с.
2. Панов Э. В., Шелихов Е. Г. Изучение переходного процесса в электрохимической ячейке.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 9, с. 987—989.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
20 января 1983 г.

УДК 541—14:535.012

ИОННЫЕ МЕЗОФАЗЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ БУТИРАТОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ

В. Д. Присяжный, В. Н. Мирный, Т. А. Мирная

Некоторые соли низших алкановых кислот (число атомов углерода меньше 7) образуют при плавлении ионные жидкие кристаллы [1]. Этому способствует вытянутая форма карбоксилат-аниона и сильные кулоновские катион-анионные ориентирующие взаимодействия. Литературные данные об исследовании мезоморфных свойств смешанных расплавов таких солей отсутствуют.

Мы изучили термическое поведение бинарных смесей C_3H_7COONa — C_3H_7COOK (1) и C_3H_7COONa — C_3H_7COOLi (2), причем в первой системе оба компонента являются мезоморфными, а во второй только один — бутират натрия [2, 3]. Пропускание поляризованного света исследовали на поляризационном микроскопе «Amplival» в отраженном свете с фотометрической приставкой и высокотемпературным нагревательным столиком. Электропроводность на частоте 1 кГц измеряли по методике, описанной в [4]. Кривые нагревания и охлаждения записывали на дериватографе ОД-102 (МОМ, Венгрия) с платина-платинородиевой термопарой, скорость нагрева — 6 град/мин, навески составляли 600—700 мг, эталон — оксид алюминия. Все измерения проводили в атмосфере очищенного аргона.

На основании исследований (рентгеноструктурных и оптической анизотропии, анизотропии диамагнитной восприимчивости, диэлектрической проницаемости и электропроводности) мезофаз индивидуальных карбоксилатов щелочных металлов [2] можно высказать предположение об их структуре. Отрицательно заряженные карбоксильные группы анионов сгруппированы щелочными катионами в параллельные плоскости. Перпендикулярно этим плоскостям в смектических слоях расположены алкильные цепочки анионов. Такое упорядоченное расположение органических анионов приводит к оптической анизотропии, которая проявляется в двулучепреломляющих свойствах жидкокристаллических доменов. Это явление лежит в основе используемого нами метода для определения температуры переходов кристалл — мезофаза ($T_{пл}$) и мезофаза — изотропный расплав (T_c) по появлению пропускания поляризованного света в скрещенных поляризаторах при возникновении мезофазы.

Для получения дополнительных сведений об изменениях межионных взаимодействий и уточнения значений T_c в системах (1) и (2) была измерена удельная электропроводность в зависимости от температуры. Резкое понижение проводимости при переходе из изотропного расплава в мезофазу делает этот переход ярко выраженным, в отличие от менее выраженных тепловых эффектов на кривых ДТА (рис. 1, а, б). Учитывая сложную форму органических анионов, можно предположить, что в расплавах этих солей катионы значительно более подвижны, чем их противоионы. В жидкокристаллических доменах катионы почти свободно мигрируют вдоль электростатических плоскостей при чрезвычайно низкой энергии активации (3,8 кДж/моль), что обнаружено при измерении электропроводности в образцах, микродомены которых упорядочены предварительно наложенным постоянным магнитным полем [2]. Однако в отсутствие внешнего ориентирующего магнитного поля

поверхности раздела доменов создают сильные тормозящие барьеры, снижающие подвижность катионов. Это является причиной резкого падения электропроводности при переходе из изотропного расплава в мезофазу. На рис. 1 приведены кривая ДТА (а) и температурная зависимость удельной электропроводности (б) для смеси 60 мол. %

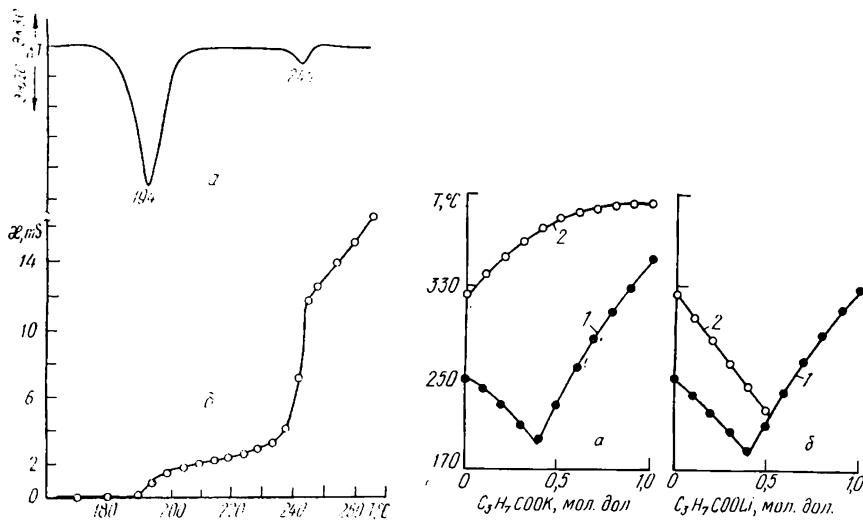


Рис. 1. Дифференциальная термическая кривая (а) и температурная зависимость удельной электропроводности (б) в системе 60 мол. % C_3H_7COONa +40 мол. % C_3H_7COOLi .

Рис. 2. Температуры переходов кристалл — мезофаза (1) и мезофаза — изотропный расплав (2) в системах $C_3H_7COONa - C_3H_7COOK$ (а) и $C_3H_7COONa - C_3H_7COOLi$ (б).

C_3H_7COONa +40 мол. % C_3H_7COOLi . Зависимости являются типичными для изученных смешанных жидкокристаллических расплавов.

Температурные интервалы существования мезофазы в системах (1) и (2) представлены на рис. 2. Диаграммы плавкости обеих систем являются простыми эвтектическими. Эвтектическая точка в системе (1) — при 194° и 38 мол. % C_3H_7COOK , а в системе (2) — при 188° и 41 мол. % C_3H_7COOLi . С образованием смешанных расплавов в системе (1) температурный интервал существования мезофазы возрастает. В эвтектической смеси этот интервал расширяется по отношению к исходным компонентам в 2,5 и 3,7 раза (см. рис. 2, а).

В системе (2) добавление немезоморфного бутирата лития к мезоморфному бутирату натрия сопровождается снижением температурной стабильности и температурного интервала существования мезофазы, что приводит к исчезновению жидкокристаллической фазы при содержании 52 мол. % бутирата лития. Разрушение мезофазы, видимо, является результатом разбавления мезоморфного компонента немезоморфным. Из-за малого радиуса иона лития он оказывается экранированным четырьмя атомами кислорода карбоксильных групп двух ближайших анионов, что резко уменьшает сферу его ориентирующего кулоновского воздействия на карбоксилат-анионы. Таким образом, замена в жидкокристаллических доменах ионов натрия на ионы лития приводит к постепенному разрушению жидкокристаллической упорядоченности.

1. Duruz J. J., Michels H. J., Ubbelohde A. R. Molten fatty acid salts as model ionic liquids.— Proc. Roy. Soc. A, 1971, 322, p. 281—299.
2. Ubbelohde A. R. Organic ionic melts a novel class of liquids.— Rev. int. Htes Temp. et Refract, 1976, 13, p. 5—10.
3. Investigation of the thermal behaviour of fatty acid sodium salts/J. Róth, T. Meisel, K. Seybold, Z. Halmos.— J. Therm. Anal., 1976, 10, N 2, p. 223—232.
4. Лопатик Б. А. Кондуктометрия.— Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964.—280 с.