[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201510303

www.whxb.pku.edu.cn

吡啶基离子液体[C₆py][DCA]热力学性质及利用新Eötvös方程预测其表面张力

卜晓雪¹ 樊本汉¹ 魏 杰¹ 邢楠楠^{1,2} 马晓雪¹ 关 伟^{1,*}(¹辽宁大学化学学院, 沈阳 110036; ²黄山学院化学化工学院, 安徽 黄山 245041)

摘要: 制备了吡啶类离子液体*N*-己基吡啶二氰胺盐[C₆py][DCA], 并用核磁共振氢谱(¹H NMR)、核磁共振碳谱(¹³C NMR)、差热扫描量热(DSC)、傅里叶变换红外(FT-IR)光谱对其进行表征。在288.15–338.15 K温度范围内, 采用标准加入法, 测定其密度(ρ)、表面张力(γ)和折光率(n_D)。在测得的实验数据的基础上, 得到了离子液体[C₆py][DCA]的分子体积(V_m)、表面能(E_s)、摩尔极化度(R_m)和极化率(α_p)。结果显示 E_s 、 R_m 和 α_p 几乎不随温度的变化而发生改变。本文还提出了摩尔表面Gibbs自由能(g_s)的概念, 并改进了Eötvös方程。同时还计算了 g_s 、临界温度(T_c)和Eötvös方程经验参数(k_E), 并预测了离子液体[C₆py][DCA]的表面张力, 预测值与实验值具有较好的一致性。

关键词: 吡啶基离子液体; 密度; 表面张力; 摩尔表面Gibbs自由能; Eötvös方程

中图分类号: O643

Thermodynamic Properties and Predicting the Surface Tension of Pyridinium-Based Ionic Liquids of [C₆py][DCA] Using a New Eötvös Equation

BU Xiao-Xue¹ FAN Ben-Han¹ WEI Jie¹ XING Nan-Nan^{1,2} MA Xiao-Xue¹ GUAN Wei^{1,*}(¹College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China; ²College of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan 245041, Anhui Province, P. R. China)

Abstract: The pyridinium-based ionic liquids [C₆py][DCA] (*N*-hexyl-pyridinium dicyanamide) was prepared and characterized using ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and differential scanning calorimetry (DSC). The density (ρ), surface tension (γ), and refractive indices (n_D) were measured at the temperature range from 288.15 to 338.15 K. Molecular volume (V_m), energy of surface (E_s), molar polarization (R_m), and polarization coefficient of [C₆py][DCA] (α_p) were calculated from the experimental data. E_s , R_m , and α_p were approximately temperature-independent. The concept of molar surface Gibbs free energy (g_s) was conceived, for which a new Eötvös equation was derived. The g_s , critical temperature (T_c), and Eötvös empirical parameter related to polarity (k_E) were also obtained. The new Eötvös equation was used to predict the surface tension and the predicted values of [C₆py][DCA] are in close agreement with the corresponding experimental ones.

Key Words: Pyridinium-based ionic liquid; Density; Surface tension; Molar surface Gibbs free energy; Eötvös equation

Received: September 9, 2015; Revised: October 28, 2015; Published on Web: October 30, 2015.

*Corresponding author. Email: guanwei@sina.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21173107) and Liaoning Excellent Talents in University, China (2015025).

国家自然科学基金(21173107)和辽宁省高等学校优秀人才支持计划(2015025)资助项目

©Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

近年来, 离子液体(ILs)因其独特的物理化学性质如蒸气压小、热容大、导热性高、热稳定性好、液态温度宽等而备受关注¹。这些性质使离子液体在制药、物理和化学等诸多领域有着广阔的应用前景²⁻⁶。其中, 吡啶基离子液体除了具有咪唑基离子液体的特性外, 还具有热稳定性好、热容高、毒性低及价格更加低廉等特点⁷⁻¹⁰, 这就使得其在环境科学等研究领域得到了更多的关注¹¹⁻¹⁴。同时, 含有二氰胺阴离子的离子液体可以用作新型自燃材料和推进剂等^{15,16}。

在工业生产中, 离子液体物理化学性质的基础数据可以指导设备选型或工艺设计, 因而十分重要。由于离子液体具有“可设计”性, 故合成并测定所有离子液体的相关性质的基础数据是一项几乎不可能实现的工程。如果能够预测所需离子液体的物理化学性质, 并使其相关特性能够满足需求, 就显得很重要了。近年来, 运用估算和预测的方法研究物质的物理化学性质已成为一种发展趋势, 尤其是在用半经验方法研究离子液体的相关性质方面¹⁷⁻²⁰。

作为本课题组前期工作²¹⁻²⁵的延续, 本文报道了如下工作: (1) 制备了 N -己基吡啶二氰胺盐离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$; (2) 在288.15–338.15 K, 运用标准加入法(SAM)^{21,25,26}, 测定离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的密度(ρ), 表面张力(γ)和折光率(n_D); (3) 计算了离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的分子体积(V_m)、表面能(E_a)、摩尔极化度(R_m)和极化率(α_p), 并讨论了这些性质与温度的关系; (4) 提出了摩尔表面Gibbs自由能(g_s)的概念, 改进了Eötvös方程, 并预测了离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的表面张力; (5) 计算了 g_s , 临界温度(T_c)和Eötvös方程经验参数(k_E)。

2 实验部分

2.1 实验药品

吡啶(> 99.9%)、1-溴代己烷(> 99.9%)、二氰胺钠(> 99%)、硝酸银(> 99%)、乙酸乙酯(> 99.9%)均购自于化学试剂国药控股有限公司。

2.2 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的制备

根据文献^{25,27,28}方法, 将等体积比的吡啶和乙酸乙酯置于斜三口球瓶中, 再将适量的1-溴代己烷置于恒压分液漏斗中。恒温至301.15 K后, 向体系中滴加1-溴代己烷, 反应72 h。反应结束后, 加入乙

酸乙酯并搅拌, 重结晶, 直至生成白色颗粒, 真空干燥48 h。所得产物即为中间体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{Br}]$, 密封保存。

称取一定量的 AgNO_3 和 NaDCA 溶解水中, 将二氰胺钠溶液置于恒压分液漏斗中, 并滴加至硝酸银溶液中。滴加完成后, 静置、分层、抽滤, 得到白色沉淀中间体 AgDCA 待用。将一定量的 $[\text{C}_6\text{py}][\text{Br}]$ 溶于水中置于斜三口球瓶中, 加入上述得到的白色中间体 AgDCA , 搅拌24 h。反应结束后, 抽滤、旋蒸, 得到淡黄色离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$, 干燥24 h。

对合成产物进行 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、DSC、FT-IR (见Supporting Information的图S1–S4及表S1–S2)。经核磁共振谱分析没有发现杂质共振峰。对DSC谱图分析, $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的玻璃化转变温度 T_g 为–82.74 °C。目标产物 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的纯度(HPCL/质量分数)为99.02%(见图S5)。

2.3 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 密度、表面张力和折光率的测定

考虑到 N -烷基-吡啶二氰胺离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 与水能够形成很强的氢键²⁹, 使得用常规的方法很难除尽其中的微量水, 这会对离子液体 ρ 、 γ 和 n_D 的测定产生影响。故采用标准加入法(SAM)来消除这种影响。用SFY-3000型微量水分测定仪对 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的含水量 w_2 (质量分数)进行测定, 根据SAM, 配置一系列不同含水量的 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 样品。

本文使用安东帕DMA 4500密度计在288.15–338.15 K下测定具有不同含水量的离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的密度, 测量精确度为 $\pm 0.00005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 控温精确度为 $\pm 0.03 \text{ K}$ 。测定前对仪器进行校正, 校正值与其文献值³⁰基本一致, 实验误差为 $\pm 0.00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。测定时, 样品在每个温度下测定三次, 取平均值列于表S3。将测定温度下的密度值对含水量作图(见图S6), 能够得到拟合标准偏差在实验误差范围内, 相关系数大于0.99的直线, 直线的截距为纯离子液体的密度, 相关数据均列于表S3中。

本文使用南京桑力DP-AW表面张力实验装置测定离子液体 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的表面张力, 测量精确度为 $\pm 0.2 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。测定前, 对仪器进行校正, 校正值与文献值³⁰基本一致。在288.15–338.15 K下, 分别测定一系列不同含水量的 $[\text{C}_6\text{py}][\text{DCA}]$ 的表面张力。升温时, 待温度达到预设值后恒温30 min再

开始读数。测定三次, 取平均值列于表S4。将相应温度下测得的表面张力对含水量作图(见图S7), 能得到很好的直线, 拟合系数大于0.99, 拟合标准偏差在实验误差范围内, 截距为纯离子液体[C₆py][DCA]的表面张力, 相关数据列于表S4。

在288.15–338.15 K下, 使用WYA-2W双目阿贝折光仪测定离子液体[C₆py][DCA]的折光率, 测量精确度为±0.0002。实验前对仪器进行校正, 实验误差为±0.0001。测定时, 待温度升至预设值后恒温30 min再读数。测定三次, 取平均值, 列于表S5中。将指定温度下测得的折光率对含水量作图(见图S8), 能得到拟合系数大于0.99的直线, 拟合标准偏差在实验误差范围内, 截距为无水离子液体[C₆py][DCA]的折光率, 相关数据列于表S5中。

3 结果与讨论

3.1 [C₆py][DCA]密度、表面张力和折光率

根据SAM, 测定不同含水量[C₆py][DCA]的 ρ 、 γ 和 n_D , 通过线性回归外推得到纯离子液体, 即不含水的离子液体的 ρ 、 γ 和 n_D 值。其值及其在0.95置信水平的实验扩展不确定度列于表1。

从表1中可以看出, 随着温度的升高, 离子液体[C₆py][DCA]的 ρ 、 γ 及 n_D 值均减小。

3.2 [C₆py][DCA]的体积性质

根据上文测得的离子液体[C₆py][DCA]的 ρ , 可以得到其分子体积 V_m (阴、阳离子体积之和)³¹, 计算公式如下:

$$V_m = M / (N \cdot \rho) \quad (1)$$

式中 M 是离子液体的摩尔质量, N 是Avogadro常数。根据公式(1)可计算出[C₆py][DCA]的 V_m , 并将计算结果列于表2中。为了讨论其与温度的关系, 以 V_m 为 Y 轴, 温度(T)为 X 轴作图(见图1), 线性拟合

表1 在 288.15–338.15 K、0.1 MPa下, [C₆py][DCA]的 ρ 、 γ 和 n_D

Table 1 Density (ρ), surface tension (γ), and refractive index (n_D) for [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.5 to 338.15 K and pressure of 0.1 MPa

T/K	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\gamma/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	n_D
288.15	1.04237 ± 0.00007	49.9 ± 0.3	1.5298 ± 0.0003
293.15	1.03938 ± 0.00007	49.6 ± 0.3	1.5282 ± 0.0003
298.15	$1.03641 \pm 0.00007^*$	$49.2 \pm 0.3^*$	$1.5267 \pm 0.0003^*$
303.15	1.03341 ± 0.00007	48.9 ± 0.3	1.5253 ± 0.0003
308.15	1.03043 ± 0.00008	48.5 ± 0.3	1.5238 ± 0.0002
313.15	1.02746 ± 0.00007	48.2 ± 0.3	1.5221 ± 0.0003
318.15	1.02452 ± 0.00008	47.9 ± 0.3	1.5205 ± 0.0002
323.15	1.02158 ± 0.00007	47.7 ± 0.3	1.5191 ± 0.0003
328.15	1.01865 ± 0.00007	47.4 ± 0.3	1.5176 ± 0.0002
333.15	1.01575 ± 0.00008	47.1 ± 0.3	1.5160 ± 0.0003
338.15	1.01286 ± 0.00008	46.8 ± 0.3	1.5144 ± 0.0002

u : standard uncertainty, $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$, $u(p) = \pm 0.002 \text{ MPa}$; * Ref.25

表2 288.15 – 338.15 K, [C₆py][DCA]的 V_m 、 E_a 、 R_m 和 α_p

Table 2 Molecular volume (V_m), energy of surface (E_a), molar refraction (R_m), and polarization coefficient (α_p) for [C₆py][DCA] from 288.15 to 338.15 K

T/K	V_m/nm^3	$E_a/(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	$R_m/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	$10^{24} \alpha_p/\text{cm}^3$
288.15	0.3670	67.7	68.24	27.07
293.15	0.3680	67.7	68.26	27.08
298.15	0.3691	67.6	68.30*	27.09
303.15	0.3701	67.6	68.34	27.11
308.15	0.3712	67.5	68.38	27.12
313.15	0.3723	67.5	68.39	27.12
318.15	0.3734	67.5	68.41	27.13
323.15	0.3744	67.6	68.45	27.15
328.15	0.3755	67.6	68.48	27.16
333.15	0.3766	67.6	68.50	27.17
338.15	0.3777	67.6	68.51	27.17

* Ref.25

得到一条斜率非常小的直线, 这说明 V_m 随着 T 的升高而略微增大。

3.3 [C₆py][DCA]的表面性质

根据最小二乘法线性经验方程, 将利用SAM得到纯离子液体[C₆py][DCA]的 γ 值对 T 作图(见图2), 拟合得到如下方程:

$$\gamma = A_0 - S_a \cdot T \quad (2)$$

式中 A_0 是经验参数, $S_a = -(\partial\gamma/\partial T)_p$, 是表面熵。通过计算得到[C₆py][DCA]的标准熵 $S_a = 61.6 \times 10^{-3} \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

另外, 在不同温度下的表面能 E_a 可通过纯离子液体的表面张力值计算得到, 计算公式如下:

$$E_a = \gamma - T \cdot (\partial\gamma/\partial T)_p \quad (3)$$

将[C₆py][DCA]的表面能 E_a 值列于表2。为了讨

论表面能随温度的变化趋势, 将 E_a 对 T 作图(见图3), 拟合得到一条几乎平行于 X 轴的直线。这表明 E_a 与温度无关, 而表面熵 S_a 是影响与温度有关的表面性质的主要因素。

从表2的数据可以看出, 离子液体的表面能比熔融盐要小, 与有机液体更为接近(如熔融NaNO₃的 $E_a = 146 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 苯的 $E_a = 72.1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 正辛烷的 $E_a = 51.1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)^{30,32}。这说明, 与无机熔融盐相比, 离子液体的离子间相互作用相对较低, 因为 E_a 只取决于离子之间的相互作用能。

3.4 [C₆py][DCA]的摩尔极化度和极化率

由 R_m 和 α_p 间的Lorentz-Lorenz关系, 可得到 R_m 的定义式³³:

$$R_m = [(n_D^2 - 1) / (n_D^2 + 2)] \cdot (M/\rho) \\ = (4\pi N/3) \cdot \alpha_p \quad (4)$$

图1 288.15–338.15 K, [C₆py][DCA]的 V_m 对 T 作图

Fig.1 Plot of V_m vs T of ILs [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.15 to 338.15 K

$$V_m = 0.30517 + 2.14364 \times 10^{-4} T, s = 3.75 \times 10^{-5}, r = 0.9999.$$

s is the standard deviation of fitting.

图2 288.15–338.15 K, [C₆py][DCA]的 γ 对 T 作图

Fig.2 Plot of γ vs T of ILs [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.15 to 338.15 K

$$\gamma = 67.6 - 0.0616T, s = 0.07, r = 0.998$$

图3 288.15–338.15 K, [C₆py][DCA]的 E_a 对 T 作图

Fig.3 Plot of E_a vs T of ILs [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.15 to 338.15 K

图4 288.15–338.15 K, [C₆py][DCA]的 R_m 和 $10^{24} \alpha_p$ 分别对 T 作图

Fig.4 Plots of R_m and the polarization coefficient ($10^{24} \alpha_p$) vs T of ILs [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.15 to 338.15 K

$$\blacksquare R_m = 66.6 + 0.00564T; \bullet 10^{24} \alpha_p = 26.46 + 0.00211T$$

根据上式, 可以计算出在288.15–338.15 K温度范围内, 离子液体[C₆py][DCA]的 R_m 和 α_p , 并将结果列于表2中。分别将得到的 R_m 和 α_p 值对 T 做图(见图4), 拟合后可以看出, R_m 和 α_p 的值与温度无关, R_m 和 α_p 反映了离子液体的诱导偶极作用。

3.5 用Eötvös方程预测离子液体[C₆py][DCA]的表面张力

对于大多数的离子液体, 其表面张力值随着温度的升高而减小, 其关系可用下列Eötvös方程^{32,34}表示:

$$\gamma V^{2/3} = k_E (T_c - T) \quad (5)$$

式中 V 是摩尔体积, γ 是表面张力, k_E 是Eötvös经验参数, k_E 与极性有关。将离子液体[C₆py][DCA]的 $\gamma V^{2/3}$ 对 T 作图(见图5), 拟合得到一条直线。直线的斜率即 k_E 。其中, [C₆py][DCA]的 k_E 值为 $1.6 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-2/3} \cdot \text{K}^{-1}$ 。有机溶剂的极性低, $k_E \approx 2.2 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-2/3} \cdot \text{K}^{-1}$, NaCl熔融盐极性高, $k_E \approx 0.4 \times 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-2/3} \cdot \text{K}^{-1}$ 。由此可以看出, 离子液体的极性低于NaCl熔融盐, 但高于有机溶剂。另外, 随着碳链的增长, k_E 值微增, 也就是说离子液体的极性随着碳链的增长而降低。

Eötvös经验方程可以很好地解释表面张力和温度的关系, 但是其中 $\gamma V^{2/3}$ 的物理意义不明确且其单

位 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-2/3}$ 也不方便使用。故本文提出了摩尔表面Gibbs自由能概念并对Eötvös经验方程进行了改进。

摩尔表面Gibbs自由能 g_s 可定义为

$$g_s = \gamma V^{2/3} N^{1/3} \quad (6)$$

将公式(6)代入公式(5), 摩尔表面Gibbs自由能和温度的关系可用下列经验方程表示:

$$\begin{aligned} g_s &= k_E N^{1/3} (T_c - T) \\ &= k_E N^{1/3} T_c - k_E N^{1/3} T = C_0 - C_1 T \end{aligned} \quad (7)$$

式中 C_i 是经验参数, $C_1 = -k_E N^{1/3}$, $C_0 = k_E N^{1/3} T_c$, $T_c = -C_0/C_1$ 。由方程(6)计算得到的离子液体[C₆py][DCA]的 $g_s(\text{exp})$ 值对 T 作图, 得到一条很好的直线(见图6), 直线的拟合系数均大于0.99, 标准偏差值在实验误差范围内。参数 C_i 值, 标准偏差 s , 相关系数 r 及通过计算得到的离子液体的临界温度 T_c 值均列于表3, $g_s(\text{exp})$ 值列于表4。

当温度升至临界温度 T_c 时, 摩尔表面Gibbs自由能减至0, 这样就从方程(7)变形得到了新的Eötvös方程:

$$g_s = C_1 (T_c - T) \quad (8)$$

上式为改进的Eötvös方程, 参数 C_1 和 k_E 的关系与传统方程一样, $C_1 = N^{1/3} k_E$, 单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。尽管方程(5)和方程(8)都是经验方程, 但后者中的

图5 288.15–338.15 K, [C₆py][DCA]的 $\gamma V^{2/3}$ 对 T 作图

Fig.5 Plot of $\gamma V^{2/3}$ vs T of [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.15 to 338.15 K

$$\gamma V^{2/3} = 0.2280 - 1.59 \times 10^{-4} T, s = 2.35 \times 10^{-4}, r = 0.996$$

图6 288.15–338.15 K, [C₆py][DCA]的 g_s 对 T 作图

Fig.6 Plot of g_s vs T of [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.15 to 338.15 K

$$g_s = 19.25 - 0.01344T, s = 0.02, r = 0.997, g_s(\text{exp}) \text{ is experimental values of the molar surface Gibbs free energy.}$$

表3 从方程(7)得到的 C_0 , C_1 , r , s 和 T_c 参数值

Table 3 Parameter values of C_0 , C_1 , r , s , and T_c by empirical Eq.(7)

IL	$C_0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$C_1/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	r	$s/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	T_c/K
[C ₆ py][DCA]	19.25	0.013	0.997	0.013	1433

C_0 , C_1 are parameters; r is the correlation coefficient of fitting; T_c is critical temperature.

每一项均有明显的物理意义和能量单位, 这样更便于应用。在这个改进中, 可以注意到方程将摩尔表面Gibbs自由能与液体的体积、密度和表面张力联系在一起, 因此它可以发展为一种用来预测物质的物理性质的方法。

将方程(8)中的 C_l 和 T_c 代入后, 可以用来估算指定温度下离子液体的摩尔表面Gibbs自由能 $g_s(\text{est})$, $g_s(\text{est})$ 的估算值列于表4。再根据方程(6), 就可以用得到的 $g_s(\text{est})$ 值来估算离子液体的表面张力, $\gamma(\text{est})$ 的估算值列于表4。将表面张力估算值 $\gamma(\text{est})$ 对其实验值 $\gamma(\text{exp})$ 作图, 就可得到一条较好的直线(见图7)。拟合直线的斜率接近于1, 拟合相关系数 $r = 0.999$ 。上述事实说明表4中的 $\gamma(\text{est})$ 与表1中的 $\gamma(\text{exp})$ 能够较好的吻合。

表4 288.15–338.15 K, [C₆py][DCA]的 $g_s(\text{exp})$ 、 $g_s(\text{est})$ 及 $\gamma(\text{est})$ 值

Table 4 $g_s(\text{exp})$, $g_s(\text{est})$, and $\gamma(\text{est})$ for [C₆py][DCA] at the temperature range from 288.15 to 338.15 K

T/K	$g_s(\text{exp})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$g_s(\text{est})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\gamma(\text{est})/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
288.15	15.40	15.37	49.8
293.15	15.34	15.30	49.5
298.15	15.24	15.23	49.2
303.15	15.18	15.17	48.9
308.15	15.09	15.10	48.5
313.15	15.02	15.03	48.2
318.15	14.96	14.96	47.9
323.15	14.92	14.90	47.6
328.15	14.86	14.83	47.3
333.15	14.79	14.76	47.0
338.15	14.72	14.70	46.7

$g_s(\text{est})$ is the predicted values of the molar surface Gibbs free energy,
 $\gamma(\text{est})$ is the predicted values of surface tension.

图7 表面张力的实验值 $\gamma(\text{exp})$ 对估算值 $\gamma(\text{est})$ 作图

Fig.7 Plot of experimental $\gamma(\text{exp})$ values vs estimated $\gamma(\text{est})$ values

$$\gamma(\text{exp}) = 0.7 + 0.98\gamma(\text{est}), s = 0.05, r = 0.999$$

4 结论

计算得到了离子液体[C₆py][DCA]的 V_m 、 E_a 、 R_m 、 α_p , 其中, V_m 随着温度的升高略微增大, E_a 、 R_m 和 α_p 并不随温度的变化发生改变; 本文还提出了摩尔表面Gibbs自由能 g_s 的概念, 并对Eötvös方程进行改进, 改进后的Eötvös方程的每一项物理量具有明确的物理意义, 并可以与液体体积、密度、表面张力等联系在一起, 可以用来预测物质的物理化学性质。用新型Eötvös方程预测的离子液体[C₆py][DCA]的表面张力值与实验值具有较好的一致性。

Supporting Information: available free of charge via the internet at <http://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- (1) Seddon, K. R. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, 68 (4), 351.
- (2) Tao, G. H.; He, L.; Liu, W. S.; Xu, L.; Xiong, W.; Wang, T.; Kou, Y. *Green Chem.* **2006**, 8, 639. doi: 10.1039/b600813e
- (3) Muhammad, N.; Omar, W. N.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Rafiq, S.; Uemura, Y. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (5), 2280. doi: 10.1021/ie2014313
- (4) Rout, A.; Binnemans, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53 (8), 6500.
- (5) Zhong, H. X.; Zhao, C. B.; Luo, H.; Zhang, L. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (11), 2641. [仲皓想, 赵春宝, 骆浩, 张灵芝. 物理化学学报, **2012**, 28 (11), 2641.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201207181
- (6) Wang, H.; Xu, X. Q.; Shi, J. F.; Xu, G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, 29 (3), 525. [王海, 徐雪青, 史继富, 徐刚. 物理化学学报, **2013**, 29 (3), 525.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201301091
- (7) Zhao, D. B.; Fei, Z. F.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. *J. J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (48), 15876. doi: 10.1021/ja0463482
- (8) Yunus, N. M.; Abdul Mutalib, M. I.; Man, Z.; Bustam, M. A.; Murugesan, T. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 189, 94.
- (9) Calvar, N.; Gomez, E.; Macedo, E. A.; Dominguez, A. *Thermochimica Acta* **2013**, 565, 178. doi: 10.1016/j.tca.2013.05.007
- (10) Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, 37 (6), 559. doi: 10.1016/j.jct.2005.03.013
- (11) Xu, F.; Gao, H. S.; Dong, H. F.; Wang, Z. L.; Zhang, X. P.; Ren, B. Z.; Zhang, S. J. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, 365, 80. doi: 10.1016/j.fluid.2013.12.020
- (12) Ye, Q.; Gao, T. T.; Wan, F.; Yu, B.; Pei, X. M.; Zhou, F.; Xue, Q. J. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22 (26), 13123. doi: 10.1039/c2jm31527k
- (13) Zeng, S. J.; Gao, H. S.; Zhang, X. C.; Dong, H. F.; Zhang, X. P.;

- Zhang, S. J. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 251, 248. doi: 10.1016/j.ccej.2014.04.040
- (14) Jie, X. M.; Chau, J.; Obuskovic, G.; Obuskovic, G.; Sirkar, K. K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, 53 (8), 3305. doi: 10.1021/ie403596b
- (15) Schneider, S.; Hawkins, T.; Rosander, M.; Vaghjiani, G.; Chambreau, S.; Drake, G. *Energy & Fuels* **2008**, 22 (4), 2871. doi: 10.1021/ef800286b
- (16) Bedrov, D.; Borodin, O. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114 (40), 12802. doi: 10.1021/jp1049827
- (17) Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108 (42), 16593. doi: 10.1021/jp047480r
- (18) Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguinet, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingärtner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (41), 13427.
- (19) Jenkins, H. D. B.; Glasser, L. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41 (17), 4378. doi: 10.1021/ic020222t
- (20) Jenkins, H. D. B.; Glasser, L. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42 (26), 8702. doi: 10.1021/ic030219p
- (21) Ma, X. X.; Wei, J.; Zhang, Q. B.; Tian, F.; Feng, Y. Y.; Guan, W. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 9490. doi: 10.1021/ie401130d
- (22) Wei, J.; Chang, C.; Zhang, Y. Y.; Hou, S. Y.; Fang, D. W.; Guan, W. *J. Chem. Thermodynamics* **2015**, 90, 310.
- (23) Wei, J.; Zhang, Q. B.; Tian, F.; Zheng, L.; Guan, W.; Yang, J. Z. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, 371, 1. doi: 10.1016/j.fluid.2014.03.011
- (24) Guan, W.; Zhang, Q. B.; Ma, X. X.; Wei, J.; Pan, Y.; Yang, J. Z. *Fluid Phase Equilibria* **2013**, 360, 63. doi: 10.1016/j.fluid.2013.09.032
- (25) Ma, X. X.; Wei, J.; Guan, W.; Pan, Y.; Zheng, L.; Wu, Y.; Yang, J. Z. *J. Chem. Thermodynamics* **2015**, 89, 51. doi: 10.1016/j.jct.2015.02.025
- (26) Guan, W.; Wang, C. X.; Wang, Z.; Chen, S. P.; Gao, S. L. *Acta Chim. Sin.* **2011**, 69 (11), 1280. [关伟, 王彩霞, 王珍, 陈三平, 高胜利. 化学学报, **2011**, 69 (11), 1280.]
- (27) Earle, M. J.; Gordon, C. M.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Welton, T. *Analytical Chemistry* **2007**, 79 (2), 758. doi: 10.1021/ac061481t
- (28) Gordon, C. M.; Muldoon, M. J.; Wagner, M. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2002.
- (29) Zhang, S. G.; Qi, X. J.; Ma, X. Y.; Lu, L. J.; Deng, Y. Q. *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114 (11), 3912. doi: 10.1021/jp911430t
- (30) Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2001.
- (31) Glasser, L. *Thermochimica Acta* **2004**, 421 (1–2), 87. doi: 10.1016/j.tca.2004.03.015
- (32) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd ed.; John Wiley: New York, 1976; translated by Gu, T. R. Science Press: Beijing, 1986. [Adamson, A. W. 表面物理化学. 第三版. 顾惕人译. 北京: 科学出版社, 1986.]
- (33) Ersfeld, B.; Felderhof, B. U. *Phys. Rev. E* **1998**, 57 (1), 1118. doi: 10.1103/PhysRevE.57.1118
- (34) Tong, J.; Liu, Q. S.; Zhang, P.; Yang, J. Z. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52 (4), 1497. doi: 10.1021/je700102g

吡啶基离子液体[C₆py][DCA]热力学性质及利用新 E ö t v ö s 方程预测其表面张力

卜晓雪¹ 樊本汉¹ 魏 杰¹ 邢楠楠^{1,2} 马晓雪¹ 关 伟^{1,*}

(¹ 辽宁大学化学院, 沈阳 110036; ² 黄山学院化学化工学院, 安徽 黄山 245041)

Thermodynamic Properties and Predicting the Surface Tension of Pyridinium-Based Ionic Liquids of [C₆py][DCA] Using a New E ö t v ö s Equation

BU Xiao-Xue¹ FAN Ben-Han¹ WEI Jie¹ XING Nan-Nan^{1,2} MA Xiao-Xue¹

GUAN Wei^{1,*}

(¹College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, P. R. China; ²College of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan 245041, Anhui Province, P. R. China)

*Corresponding author. Email: guanweiy@sina.com.

一、表征

A [C₆py][DCA]的¹H NMR 表征

图 S1 离子液体[C₆py][DCA]的¹H NMR 谱图

Fig.S1 ¹H NMR of IL [C₆py][DCA]

表 S1 [C₆py][DCA]的¹H NMR 的化学位移 (300 MHz, CDCl₃)

Table S1 The ¹H NMR spectrum δ_H (300 MHz, CDCl₃) of [C₆py][DCA]

Chemical shift (ppm)	Hydrogen number	Radical
0.78 (t)	3	CH ₂ CH ₂ CH ₃
1.28-1.22 (m)	6	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
1.98-1.96 (m)	2	NCH ₂ CH ₂ CH ₂
4.95 (t)	2	NCH ₂
8.12 (t)	2	C(2) <i>H</i> 、C(4) <i>H</i>
8.51 (t)	1	C(3) <i>H</i>
9.55 (d)	2	C(1) <i>H</i> 、C(5) <i>H</i>

注：d: 二重峰；t: 三重峰；m: 多重峰。

B [C₆py][DCA]的¹³C NMR 表征

图 S2 离子液体[C₆py][DCA]的¹³C NMR 谱图

Fig.S2 ¹³C NMR of IL [C₆py][DCA]

表 S2 [C₆py][DCA]的¹³C NMR 的化学位移 (70 MHz, CDCl₃)

Table S2 The ¹³C NMR spectrum δ_C (70 MHz, CDCl₃) of [C₆py][DCA]

Chemical shift (ppm)	Radical
12.61	-CH ₃
20.87~30.16	-CH ₂ -
60.80	-CH ₂ -N-
118.32	=CH-
127.12	=CH-
143.18	=CH-N-
144.43	-C≡N

C 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 表征

红外光谱谱图数据的大致归属: C=C的骨架振动 $\nu_{C=C}$ 位于1500-1600 cm^{-1} , C-N的伸缩振动 ν_{C-N} 位于1700-1900 cm^{-1} , C-H的伸缩振动 ν_{C-H} 位于2900-3200 cm^{-1} , $C\equiv N$ 的伸缩振动 $\nu_{C\equiv N}$ 位于2050-2250 cm^{-1} .

图 S3 离子液体[C₆py][DCA]的 FT-IR 谱图

Fig.S3 FT-IR of ILs [C₆py][DCA]

D 差热扫描量热 DSC 表征

图 S4 离子液体[C₆py][DCA]的 DSC 谱图

Fig.S4 DSC trace of IL [C₆py][DCA]

E 高效液相色谱 (HPLC) 表征

处理通道说明: W2489 ChA 258nm

	名称	处理通道说明	保留时间 (分钟)	高度 (微伏)	面积 (微伏*秒)	对称因子	分离度	USP 理论塔板数	% 面积
1	峰8	W2489 ChA 258nm	1.362	2595	19522			7.518218e+002	0.16
2	峰2	W2489 ChA 258nm	1.620	1917	11069		1.395918e+000	1.432314e+003	0.09
3	峰3	W2489 ChA 258nm	1.750	1967	13635		7.358148e-001	1.444837e+003	0.11
4	峰4	W2489 ChA 258nm	2.267	1112	6113		3.258071e+000	3.920328e+003	0.05
5		W2489 ChA 258nm	2.491	143	1090			1.424404e+003	0.01
6	峰5	W2489 ChA 258nm	4.933						
7	峰9	W2489 ChA 258nm	5.881						
8	峰6	W2489 ChA 258nm	6.450						
9	峰10	W2489 ChA 258nm	6.889						
10	峰1	W2489 ChA 258nm	8.527	1546	14106	1.637852e+000		2.234604e+004	0.11
11	峰11	W2489 ChA 258nm	9.468						

处理通道说明: W2489 ChA 258nm

	名称	处理通道说明	保留时间 (分钟)	高度 (微伏)	面积 (微伏*秒)	对称因子	分离度	USP 理论塔板数	% 面积
12	峰12	W2489 ChA 258nm	10.940	2256	18802	1.169756e+000	1.100745e+001	4.074485e+004	0.15
13		W2489 ChA 258nm	11.908	192	1185	7.158440e-001	5.248215e+000	7.936148e+004	0.01
14		W2489 ChA 258nm	12.839	171	1147		5.433111e+000	7.612358e+004	0.01
15	峰13	W2489 ChA 258nm	13.139	680896	12429343	2.088395e+000	8.819239e-001	9.611417e+003	99.02
16	峰14	W2489 ChA 258nm	14.097						
17		W2489 ChA 258nm	16.083	192	1592				0.01
18	峰7	W2489 ChA 258nm	16.498	816	27338			4.313509e+003	0.22
19		W2489 ChA 258nm	20.412	834	7852	1.174663e+000	6.525722e+000	1.083133e+005	0.06

图 S5 离子液体[C₆py][DCA]的 HPLC 谱图

Fig.S5 HPLC of IL [C₆py][DCA]

二、SAM 作图

表 S3 288.15 K - 293.15 K 和 303.15 K - 338.15 K^a, [C₆py][DCA]不同水含量的密度值
 $\rho(\text{g cm}^{-3})$

Table S5 At 288.15 K - 293.15 K and 303.15 K - 338.15 K, values of density, $\rho(\text{g cm}^{-3})$, for [C₆py][DCA] contained various amount of water

[C ₆ py][DCA]								
<i>T</i> /K	$10^3 w_2 = 1.78^b$	3.28	4.79	6.28	7.77	0	r	$s \times 10^5$
288.15	1.04226	1.04216	1.04206	1.04195	1.04189	1.04237	0.996	1.47
293.15	1.03927	1.03918	1.03908	1.03897	1.03890	1.03938	0.998	1.06
303.15	1.03329	1.03321	1.03311	1.03299	1.03291	1.03341	0.998	1.22
308.15	1.03030	1.03022	1.03013	1.02999	1.02992	1.03043	0.995	1.90
313.15	1.02733	1.02725	1.02715	1.02702	1.02694	1.02746	0.997	1.51
318.15	1.02438	1.02430	1.02419	1.02405	1.02397	1.02452	0.996	1.83
323.15	1.02144	1.02136	1.02124	1.02111	1.02102	1.02158	0.997	1.54
328.15	1.01851	1.01842	1.01831	1.01817	1.01808	1.01865	0.997	1.51
333.15	1.01560	1.01551	1.01539	1.01524	1.01515	1.01575	0.997	1.82
338.15	1.01270	1.01261	1.01249	1.01233	1.01224	1.01286	0.995	2.11

标准不确定度 (0.68 置信水平): ^a $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$, ^b $u(10^3 w_2) = \pm 0.02$.

表 S4 288.15 K - 293.15 K 和 303.15 K - 338.15 K^a, [C₆py][DCA]不同水含量的表面张力值
 $\gamma(\text{mJ m}^{-2})$

Table S4 At 288.15 K - 293.15 K and 303.15 K - 338.15 K, values of surface tension, $\gamma(\text{mJ m}^{-2})$, for [C₆py][DCA] contained various amount of water

[C ₆ py][DCA]								
<i>T</i> /K	$10^3 w_2 = 1.90^b$	3.40	4.89	6.39	7.91	0	r	$s \times 10^5$
288.15	50.3	50.5	50.7	51.0	51.3	49.9	0.995	4.71
293.15	50.0	50.2	50.4	50.7	51.0	49.6	0.995	4.71
303.15	49.2	49.5	49.7	50.0	50.3	48.9	0.998	3.03
308.15	48.8	49.1	49.4	49.6	49.9	48.5	0.998	3.19
313.15	48.5	48.8	49.0	49.3	49.6	48.2	0.998	3.03
318.15	48.2	48.5	48.7	49.0	49.2	47.9	0.998	3.22
323.15	48.0	48.2	48.4	48.7	48.9	47.7	0.997	3.15
328.15	47.7	47.9	48.1	48.4	48.6	47.4	0.997	3.15
333.15	47.4	47.6	47.8	48.0	48.3	47.1	0.996	3.52
338.15	47.1	47.3	47.5	47.7	48.0	46.8	0.996	3.52

标准不确定度 (0.68 置信水平): ^a $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$, ^b $u(10^3 w_2) = \pm 0.02$.

表 S5 288.15 K - 293.15 K 和 303.15 K - 338.15 K^a, [C₆py][DCA]不同水含量的折光率值 n_D

Table S5 At 288.15 K - 293.15 K and 303.15 K - 338.15 K, values of refractive index, n_D , for [C₆py][DCA] contained various amount of water

[C ₆ py][DCA]								
T/K	10 ³ w ₂ =1.90	3.43	4.91	6.57	8.07	0	r	s × 10 ⁵
288.15	1.5295	1.5292	1.5290	1.5288	1.5285	1.5298	0.996	4.02
293.15	1.5279	1.5277	1.5275	1.5273	1.5270	1.5282	0.996	3.74
303.15	1.5249	1.5247	1.5243	1.5241	1.5238	1.5253	0.994	5.74
308.15	1.5235	1.5233	1.5231	1.5228	1.5226	1.5238	0.998	2.48
313.15	1.5219	1.5216	1.5214	1.5212	1.5210	1.5221	0.995	3.96
318.15	1.5202	1.5199	1.5197	1.5194	1.5191	1.5205	0.998	2.85
323.15	1.5188	1.5186	1.5183	1.5181	1.5179	1.5191	0.996	3.56
328.15	1.5174	1.5172	1.5170	1.5168	1.5166	1.5176	0.999	0.62
333.15	1.5157	1.5155	1.5152	1.5150	1.5148	1.5160	0.996	3.56
338.15	1.5141	1.5139	1.5137	1.5134	1.5132	1.5144	0.998	2.48

标准不确定度 (0.68 置信水平): $^a u(T) = \pm 0.01$ K, $^b u(10^3 w_2) = \pm 0.02$ 。

图 S6 [C₆py][DCA]的密度值对其含水量作图

Fig.S6 The plot of density vs. the various amount of water in [C₆py][DCA]

- 288.15 K: $\rho = 1.04237 - 0.63424 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.47 \times 10^{-5}$, $r = 0.996$;
- 293.15 K: $\rho = 1.03938 - 0.63422 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.06 \times 10^{-5}$, $r = 0.998$;
- ▲ 303.15 K: $\rho = 1.03341 - 0.65418 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.22 \times 10^{-5}$, $r = 0.998$;
- ▼ 308.15 K: $\rho = 1.03043 - 0.66082 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.90 \times 10^{-5}$, $r = 0.995$;
- ◀ 313.15 K: $\rho = 1.02746 - 0.67419 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.51 \times 10^{-5}$, $r = 0.997$;
- ▶ 318.15 K: $\rho = 1.02452 - 0.71425 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.83 \times 10^{-5}$, $r = 0.996$;
- ◆ 323.15 K: $\rho = 1.02158 - 0.72762 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.54 \times 10^{-5}$, $r = 0.997$;
- 328.15 K: $\rho = 1.01865 - 0.74095 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.51 \times 10^{-5}$, $r = 0.997$;
- 333.15 K: $\rho = 1.01575 - 0.78101 \times 10^{-4} w_2$, $s = 1.83 \times 10^{-5}$, $r = 0.997$;
- ★ 338.15 K: $\rho = 1.01286 - 0.80102 \times 10^{-4} w_2$, $s = 2.11 \times 10^{-5}$, $r = 0.995$.

图 S7 [C₆py][DCA]的表面张力对其含水量作图

Fig.S7 The plot of surface tension vs. the various amount of water in [C₆py][DCA]

- 288.15 K: $\gamma = 49.96 + 0.1666 w_2$, $s = 3.11 \times 10^{-2}$, $r = 0.998$;
- 293.15 K: $\gamma = 49.72 + 0.1599 w_2$, $s = 3.57 \times 10^{-2}$, $r = 0.997$;
- ▲ 303.15 K: $\gamma = 48.86 + 0.1799 w_2$, $s = 3.03 \times 10^{-2}$, $r = 0.998$;
- ▼ 308.15 K: $\gamma = 48.48 + 0.1799 w_2$, $s = 3.19 \times 10^{-2}$, $r = 0.998$;
- ◀ 313.15 K: $\gamma = 48.16 + 0.1799 w_2$, $s = 3.03 \times 10^{-2}$, $r = 0.998$;
- ▶ 318.15 K: $\gamma = 47.90 + 0.1665 w_2$, $s = 3.22 \times 10^{-2}$, $r = 0.998$;
- ◆ 323.15 K: $\gamma = 47.69 + 0.1532 w_2$, $s = 3.15 \times 10^{-2}$, $r = 0.997$;
- 328.15 K: $\gamma = 47.39 + 0.1532 w_2$, $s = 3.15 \times 10^{-2}$, $r = 0.997$;
- 333.15 K: $\gamma = 47.10 + 0.1466 w_2$, $s = 3.52 \times 10^{-2}$, $r = 0.996$;
- ★ 338.15 K: $\gamma = 46.80 + 0.1466 w_2$, $s = 3.52 \times 10^{-2}$, $r = 0.996$.

图 S8 [C₆py][DCA]的折光率对其含水量作图

Fig.S8 The plot of refractive index vs. the various amount of water in [C₆py][DCA]

- 288.15 K: $n_D = 1.5298 - 1.5490 \times 10^{-4} w_2$, $s = 4.02 \times 10^{-5}$, $r = 0.996$;
- 293.15 K: $n_D = 1.5282 - 1.4207 \times 10^{-4} w_2$, $s = 3.74 \times 10^{-5}$, $r = 0.996$;
- ▲ 303.15 K: $n_D = 1.5253 - 1.8064 \times 10^{-4} w_2$, $s = 5.74 \times 10^{-5}$, $r = 0.994$;

▼308.15 K: $n_D = 1.5238 - 1.4872 \times 10^{-4} w_2$, $s = 2.48 \times 10^{-5}$, $r = 0.998$;
 ◆313.15 K: $n_D = 1.5221 - 1.4200 \times 10^{-4} w_2$, $s = 3.96 \times 10^{-5}$, $r = 0.995$;
 ▶318.15 K: $n_D = 1.5205 - 1.7446 \times 10^{-4} w_2$, $s = 2.85 \times 10^{-5}$, $r = 0.998$;
 ◆323.15 K: $n_D = 1.5191 - 1.4844 \times 10^{-4} w_2$, $s = 3.56 \times 10^{-5}$, $r = 0.996$;
 ◆328.15 K: $n_D = 1.5176 - 1.2916 \times 10^{-4} w_2$, $s = 6.19 \times 10^{-5}$, $r = 0.999$;
 ◆333.15 K: $n_D = 1.5160 - 1.4844 \times 10^{-4} w_2$, $s = 3.56 \times 10^{-5}$, $r = 0.996$;
 ★338.15 K: $n_D = 1.5144 - 1.4872 \times 10^{-4} w_2$, $s = 2.48 \times 10^{-5}$, $r = 0.998$.