

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ: НИТРОБЕНЗОЛ — АЗОТНАЯ КИСЛОТА И НИТРОБЕНЗОЛ — МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

Х. А. ЛЕЛЬЧУК

(Представлено профессором доктором химических наук Б. В. Троновым)

Реакции нитрования органических соединений, особенно бензольного ряда, имеют громадное техническое значение. В связи с этим исследование механизма реакции нитрования посвящено большое число работ как русских, так и зарубежных авторов.

Большое внимание этому вопросу также уделял Б. В. Тронов с сотрудниками [1—3]. Б. В. Троновым и А. П. Григорьевой [4] было проведено нитрование нитробензола азотной кислотой в различных условиях. Азотная кислота применялась дымящая уд. веса 1,52. На основании кинетических исследований было высказано предположение об образовании комплексных соединений молекулярного состава 1:1 и 1:2.

Нами была изучена вязкость и плотность систем: нитробензол—азотная кислота и нитробензол — масляная кислота.

Настоящее исследование было поставлено с целью подтвердить методами физико-химического анализа возможность комплексообразования в выше указанных системах и выяснить состав образующихся комплексов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для исследования применялась химически чистая абсолютно безводная азотная кислота уд. веса 1,5467, которая была получена по методу К. П. Мищенко [5] многократной (до 4 раз) отгонкой азотной кислоты уд. веса 1,40 с химически чистой серной кислотой уд. веса 1,84 на водяной бане при температуре 25—40°C при давлениях 25—40 мм рт. столба.

Нитробензол синтезирован по методу, указанному в руководстве Н. Д. Прянишникова [6].

От нитрофенолов и нитрозофенолов, которые являются побочными продуктами при синтезе нитробензола, последний очищался многократным взбалтыванием с крепким раствором гидрата окиси натрия. Затем проводилась повторная промывка нитробензола от щелочи дистиллированной водой, сушка безводным хлористым кальцием и двукратная отгонка.

Полученный нитробензол имел удельный вес 1,2034 при 20° и температуру кипения 210,9° при 765 мм давления.

Вязкость и плотность системы азотная кислота — нитробензол определялись при двух температурах 0° и 10°C, а для системы масляная кислота — нитробензол при одной температуре 20°C.

Для поддержания постоянства температуры работа проводилась в термостатах, снабженных терморегуляторами и механическими мешалками.

Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда закрытого типа для летучих жидкостей.

Система нитробензол—азотная кислота

Реакция нитрования нитробензола азотной кислотой при 0°C, в особенности, а также при 10° протекает медленно, но для того, чтобы возможно полнее исключить образование динитробензола мы проводили следующее: необходимое количество нитробензола наливали в колбочку с притертой пробкой и замораживали при 0°C; после этого добавляли необходимое по расчету количество азотной кислоты с температурой 0°C и быстро переме-

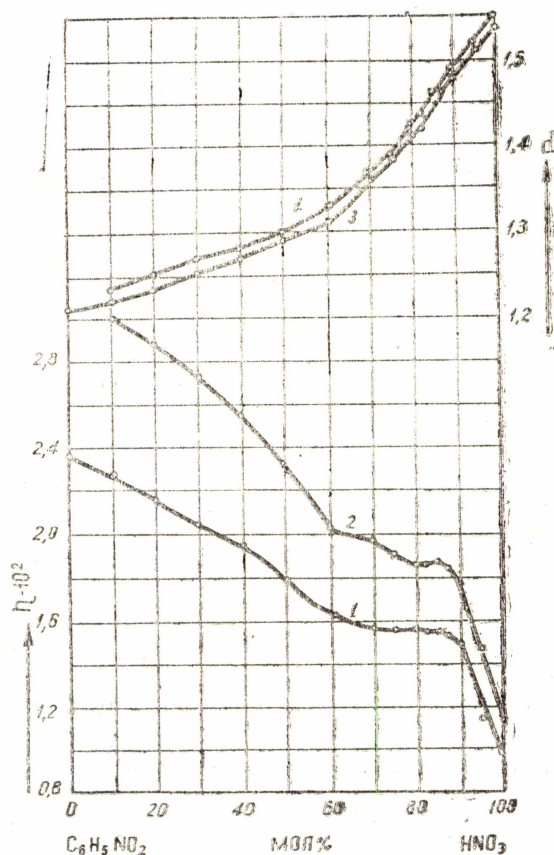
шивали содержимое колбочки. Нитробензол при добавлении азотной кислоты быстро таял и образовывал однородную смесь, причем в этом случае не замечалось разогревания.

Этим исключалась возможность ускорения процесса нитрования при нагревании смеси, благодаря комплексообразованию.

Результаты исследования представлены в табл. 1 и графически на рис. 1.

Таблица 1

Мол. проц. азотн. к-ты	Плотность		Вязкость в сантипуазах	
	0°	10°	0°	10°
0,00	—	1,212	—	2,355
10,01	1,235	1,225	2,993	2,268
20,10	1,252	1,236	2,874	2,151
30,44	1,266	1,255	2,731	2,042
39,94	1,280	1,272	2,554	1,927
50,13	1,304	1,289	2,324	1,783
60,89	1,335	1,310	2,081	1,613
70,07	1,374	1,368	1,964	1,573
74,96	1,390	1,389	1,888	1,547
80,10	1,426	1,418	1,843	1,557
82,06	1,440	1,430	1,845	1,532
85,00	1,460	1,453	1,846	1,543
87,05	1,464	1,462	1,809	1,533
90,03	1,490	1,475	1,750	1,477
95,04	1,519	1,509	1,447	1,145
100,00	1,5467	1,5380	1,124	0,934



Изотермы вязкости (кривые 1, 2) и плотности (кривые 3, 4) системы азотная кислота — нитробензол 1, 3—10°C; 2, 4—0°C.

На изотерме вязкости (кривая 2) при 0°C, также на изотерме вязкости при 10° (кривая 1) мы имеем излом примерно при содержании азотной кислоты 61 мольных процента и небольшой максимум в пределах 80—85 мольных процентов. Такой ход кривых свидетельствует о том, что при смешении компонентов в данной системе происходит комплексообразование: предполагаемый молекулярный состав образуемых соединений 1:2 и 1:4.

Изотермы плотности (кривая 3, 4) также дают отклонение от аддитивности, что указывает на химическое взаимодействие.

Система нитробензол — масляная кислота

При смешении компонентов не наблюдалось разогревания. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Мол. проц. нитро- бензола	Плотность	Вязкость в сантипуазах
	20°	20°
0,00	0,9581	1,606
9,97	0,988	1,695
19,90	1,028	1,751
30,07	1,040	1,777
40,05	1,065	1,810
50,02	1,088	1,838
59,92	1,119	1,869
69,98	1,136	1,888
80,00	1,159	1,917
90,07	1,180	1,957
100,00	1,203	1,986

Изотермы вязкости и плотности не дают указаний на наличие химического взаимодействия между компонентами. Они представляют прямые линии. В большинстве случаев при отсутствии химического взаимодействия мы имеем отрицательные кривые, т. е. кривые с небольшой выпуклостью к оси составов, но возможны и прямолинейные изотермы, в случае, если исследуемые компоненты имеют близкие значения вязкости [7]. В нашем случае вязкость компонентов близка, как это видно из данных: вязкость нитробензола равна 1,986 сантипуаз, а вязкость масляной кислоты равна 1,606 сантипуаз при 20°C.

Следует отметить, что эта система была изучена Феррэнс [8] также методами физико-химического анализа. Им была изучена вязкость, плотность и поверхностное натяжение для данной системы. Полученные Феррэнсом результаты также указывают на отсутствие химического взаимодействия между компонентами.

Выводы

1. Изучены вязкость и плотность систем нитробензол—азотная кислота при 0 и 10°C и для системы нитробензол — масляная кислота при 20°C.
2. На основании полученных данных установлено, что в системе нитробензол — азотная кислота между компонентами имеет место комплексообразование: предполагаемый молекулярный состав образуемых соединений 1:2 и 1:4.
3. Установлено, что в системе нитробензол — масляная кислота между компонентами при 20°C не происходит химического взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тронов Б. В., Изв. СХТИ, 2, 1, 1931.
2. Тронов Б. В., Сибгатуллин Н. Х., ЖРХО, 62, 2267, 1930.
3. Тронов Б. В., Ладыгина Л. В., Укр. Хим. Журнал, 7, 55, 1932.
4. Тронов Б. В., Григорьева А. П., Труды Сибирского физико-технического института, 1, 7, 1932.
5. Мищенко К. П., Ж. прикл. хим., 2, 521, 1929.
6. Прянишников Н. Д., Практикум по органической химии, Госхимиздат, 115, 1950.
7. Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, Госхимиздат, 157, 1947.
8. Verrauds V. A., Chem. Abstr., 6066, 1949.