

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ АНИЛИН—НИТРОБЕНЗОЛ

А. С. НАУМОВА и К. А. ПРОКОПЬЕВА.

Смешение анилина с нитробензолом вызывает появление краснокоричневого окрашивания, интенсивность которого при различных соотношениях веществ неодинакова. Возникновение такого окрашивания и непостоянство его при изменении состава можно объяснить химическим взаимодействием компонентов раствора.

Алексеев [1] для данной системы изучил изменение теплот смешения и теплоёмкости с концентрацией. Предполагается [2], что образование смесей из анилина и нитробензола сопровождается двумя одновременно идущими процессами: распадом ассоциированных молекул, с одной стороны, и слабым химическим взаимодействием компонентов системы с другой.

На химическое взаимодействие анилина и нитробензола с образованием эквимолекулярного соединения указывает также И. Остромысленский [3], который изучил эту систему спектрофотометрически.

Представляло интерес проследить, найдут ли отражение указанные процессы, т. е. химическое взаимодействие и распад ассоциированных молекул, на диаграммах других свойств. С этой целью и было поставлено настоящее исследование.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Употребляемые вещества очищались многократной перегонкой. Оба они предварительно сушились едким кали. Анилин, кроме того, настаивался над металлическим натрием, над которым и перегонялся. Для исследования отбиралась фракция анилина, кипящая при 184° (766 мм давления), и нитробензола—при $210,5^{\circ}$ (765 мм давления).

Испытания на электропроводность показали, что растворы, содержащие анилин и нитробензол, практически не проводят электрического тока.

Система изучилась колориметрически, методом термического анализа, методом вязкости и плотности. Последние два свойства определялись не только для бинарной системы, но и при введении в нее индифферентного растворителя.

Вязкость и плотность

Вязкость определялась при температуре 0, 25 и 50° в вискозиметре для летучих жидкостей.

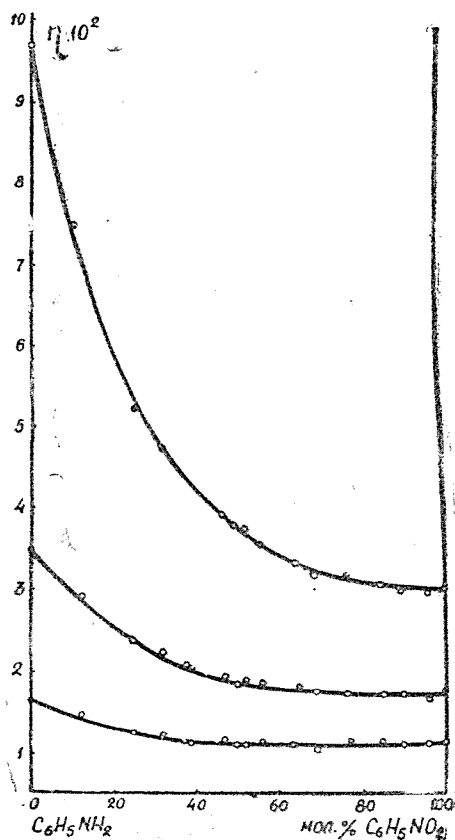
Данные, полученные при изучении вязкости и плотности бинарной системы анилин—нитробензол, приведены в табл. 1. Диаграмма, выражающая зависимость вязкости от состава (фиг. 1) не дает указаний на наличие химического взаимодействия между компонентами. Из фиг. 1 следует, что изотермы вязкости выражены плавными кривыми, выпуклыми к оси

Т а б л и ц а 1

Плотность и вязкость системы анилин—нитробензол

Мол. % нитробензола	П л о т н о с т ь			В я з к о с т ь		
	0°	25°	50°	0°	25°	50°
0,00	1,0359	1,0211	0,9993	0,09687	0,03495	0,01636
11,90	1,0555	1,0420	1,0239	0,07067	0,02877	0,01451
24,90	1,0775	1,0664	1,0420	0,05222	0,02358	0,01254
32,10	1,0912	1,0773	1,0554	0,04715	0,02229	0,01234
37,60	1,0933	1,0872	1,0648	0,04350	0,02044	0,01142
39,20	1,1046	1,0885	1,0694	0,04288	0,02000	0,01120
47,20	1,1158	1,1006	1,0825	0,03919	0,01905	0,01149
50,40	1,1248	1,1119	1,0853	0,03775	0,01822	0,01082
51,80	1,1313	1,1100	1,0890	0,03755	0,01850	0,01102
56,00	1,1307	1,1218	1,0962	0,03566	0,01838	0,01127
64,00	1,1501	1,1345	1,1163	0,03336	0,01789	0,01110
69,30	1,1633	1,1443	1,1172	0,03209	0,01711	0,01052
77,20	1,1678	1,1572	1,1347	0,03215	0,01740	0,01162
85,40	1,1838	1,1739	1,1500	0,03063	0,01701	0,01151
89,80	1,2067	1,1750	1,1575	0,03029	0,01700	0,01100
96,40	1,2029	1,1850	1,1650	0,02968	0,01650	0,01080
100,00	1,2149	1,1992	1,1794	0,02974	0,01743	0,01165

состава, обнаруживая довольно значительное отрицательное отклонение от аддитивности, особенно при более низкой температуре (0°). Такой ход кривых свидетельствует о том, что при смешении компонентов системы происходит распад их ассоциированных молекул [4].



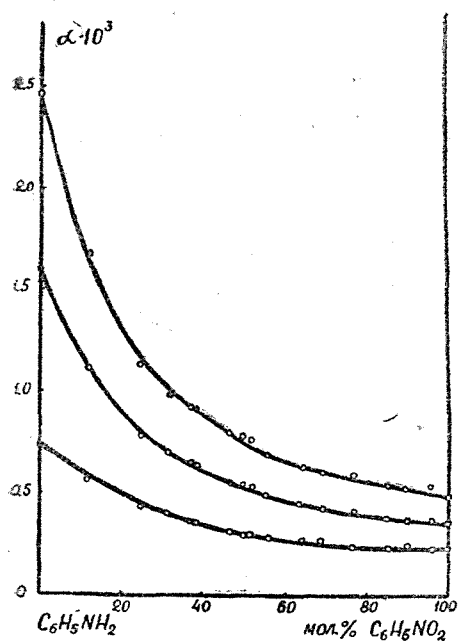
Фиг. 1. Изотермы вязкости системы анилин—нитробензол.

Нами вычислен абсолютный температурный коэффициент вязкости (табл. 2, фиг. 2), диаграмма которого также не отражает химического взаимодействия.

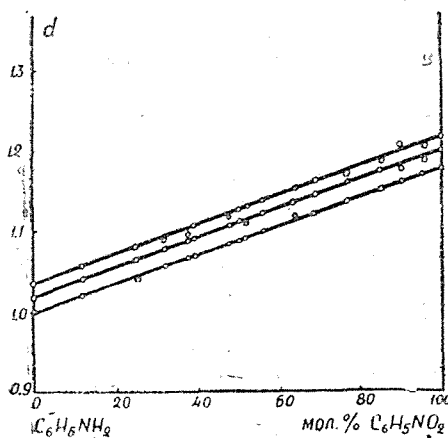
Т а б л и ц а 2

Температурный коэффициент вязкости

Мол. % нитробензола	Абсолютный температурный коэффициент вязкости $\gamma \cdot 10^3$		
	0—25	25—50	0—50
0,00	2,476	0,744	1,610
11,90	1,680	0,568	1,122
24,90	1,140	0,440	0,793
32,10	0,994	0,396	0,696
37,60	0,922	0,360	0,641
39,20	0,911	0,352	0,633
47,20	0,804	0,302	0,554
50,40	0,781	0,296	0,538
51,80	0,762	0,299	0,536
56,00	0,691	0,288	0,488
64,00	0,618	0,268	0,444
69,30	0,599	0,264	0,431
77,20	0,590	0,232	0,401
85,40	0,545	0,220	0,382
89,80	0,532	0,240	0,385
96,40	0,527	0,228	0,377
100,00	0,492	0,232	0,362



Фиг. 2. Температурный коэффициент вязкости системы анилин—нитробензол.



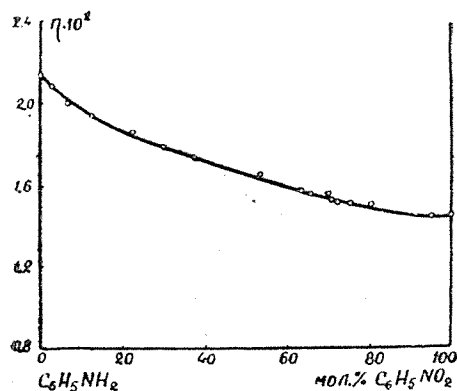
Фиг. 3. Изотермы плотности системы анилин—нитробензол.

Изотермы плотности (фиг. 3) представлены прямыми линиями, давая некоторые указания на наличие химизма между компонентами.

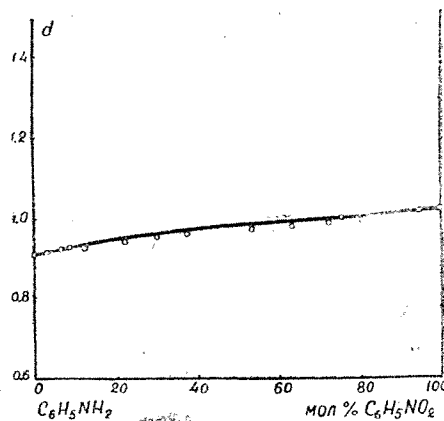
Известно [5; 6], что при изучении того или иного свойства системы в присутствии индифферентного растворителя удастся установить нали-

чие химического взаимодействия и в том случае, когда диаграммы этого же свойства, но полученные для двойных систем, никакого указания на взаимодействие не дают.

Чтобы проверить эту возможность на нашей системе, мы определили вязкость и плотность в присутствии индифферентного вещества. В качестве последнего был взят изопропиловый спирт, так как в нем, в отличие от других испытанных нами жидкостей, анилин и нитробензол растворялись, давая бесцветные смеси. Кроме того, растворение их в спирте сопровождалось значительным понижением температуры, что указывало на распад ассоциированных молекул компонентов.



Фиг. 4. Вязкость изоконцентраты 50 мол. % изопропилового спирта.



Фиг. 5. Плотность изоконцентраты 50 мол. % изопропилового спирта.

Измерение вязкости и плотности системы анилин—нитробензол—изопропиловый спирт проведено с одной концентрацией спирта (50 мол. %) при температуре 25°. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Зависимость вязкости от состава дана на фиг. 4. Из фиг. 4 следует, что изотерма вязкости выражена плавной кривой, несколько выпуклой к оси состава. Таким образом, прибавление спирта к двухкомпонентной системе не изменяет вида кривой вязкости.

Как показывает фиг. 5, изотерма плотности при введении в бинарную систему спирта из прямой линии переходит в кривую, слегка выпуклую от оси состава. Такой ход кривой дает некоторые указания на наличие химического взаимодействия в системе.

Плавкость

Термический анализ проводился визуально-политермически.

Измерение температуры кристаллизации растворов производилось ртутным термометром со шкалой от 35 до 40°C.

Внешняя пробирка охлаждалась жидким воздухом.

Большая часть растворов обнаруживала значительное переохлаждение, т. е. давала плохо кристаллизующуюся массу, особенно в области 35—45 мол. % нитробензола. Это очень сильно затрудняло наблюдения.

Результаты термического анализа сведены в табл. 4 и графически изображены на фиг. 6.

Кривая ликвидуса, выражающая зависимость температуры кристаллизации от состава системы, имеет эвтектику (при 39 мол. % нитробензола) с температурой кристаллизации, равной—31°. Эта кривая проходит, кроме того, через две точки перегиба, приходящиеся на 49 и 63 мол. % нитро-

Т а б л и ц а 3
Изоконцентра́та изопропилового спирта 50 мол. %
при 25°C.

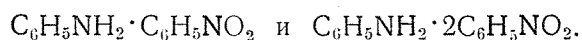
Мол. % спирт- нитробензол	Плотность	Вязкость
0,00	0,9111	0,02137
2,60	0,9185	0,02078
6,80	0,9264	0,02025
8,90	0,9260	0,01989
12,60	0,9292	0,01944
22,20	0,9467	0,01854
30,20	0,9564	0,01777
37,50	0,9653	0,01735
53,50	0,9730	0,01642
63,42	0,9737	0,01563
65,70	0,9906	0,01528
69,76	0,9893	0,01550
70,90	0,9971	0,01512
71,20	0,9905	0,01489
72,40	0,9905	0,01499
75,62	1,0001	0,01476
80,61	1,0010	0,01493
94,90	1,0215	0,01433
100,00	1,0220	0,01446

Т а б л и ц а 4
Температура кристаллизации системы анилин—нитробензол

Мол. % нитробензола	Температура кристаллизации	Мол. % нитробензола	Температура кристаллизации
0,00	— 5,9	56,28	—17,5
5,57	— 9,5	57,25	—17,5
13,72	—16,0	58,87	—16,5
23,67	—21,5	60,83	—16,1
31,23	—26,5	62,31	—16,0
38,33	—30,5	63,28	—15,0
39,87	—31,0	64,30	—14,0
40,53	—30,0	69,65	—10,5
42,83	—28,0	75,40	— 6,5
45,45	—25,0	84,37	0,5
48,72	—24,0	88,84	1,5
49,20	—22,4	96,45	4,5
53,94	—20,0	98,25	5,5
54,17	—19,5	100,00	6,00

бензола. Точкам перегиба отвечают, соответственно, следующие температуры кристаллизации—23,5° и—16°.

Наличие точек перегиба на линии кристаллизации указывает, как известно, на то, что при смешении компонентов происходит химическое взаимодействие с образованием термически не стойких молекулярных соединений, которые при плавлении частично диссоциируют на свои составные части. Соединения эти имеют, повидимому, следующий состав:



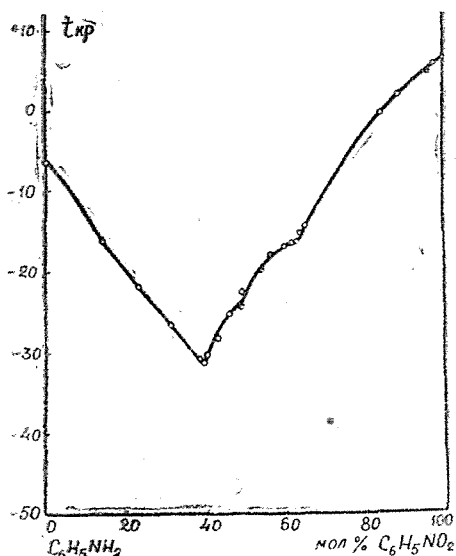
Колориметрический анализ

При приготовлении смесей различного состава нетрудно было заметить наглаз, что при постепенном увеличении содержания анилина в рас-

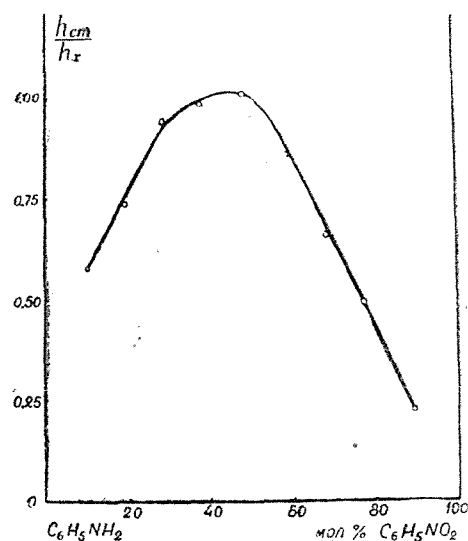
творе интенсивность окраски изменяется. Наиболее интенсивно окрашенными кажутся растворы, содержащие одинаковые количества анилина и нитробензола. Непостоянство интенсивности окраски, как уже отмечалось, также дает некоторые указания на химическое взаимодействие компонентов системы.

Представляло интерес по возможности более детально проследить за изменением интенсивности окраски растворов при изменении их состава, что и было осуществлено с помощью колориметра Дюбоска.

Для колориметрических измерений готовилась серия растворов различного состава по 10 см^3 в каждом. Смеси содержали увеличивающееся (на 1 см^3) число см^3 одного компонента и убывающее—другого. Чтобы точно знать, в каких молекулярных соотношениях находятся компоненты в смеси, они взвешивались.



Фиг. 6. Кривая ликвидуса системы анилин—нитробензол.



Фиг. 7. Колориметрические данные системы анилин—нитробензол.

В стаканчики колориметра наливалось по 10 см^3 стандартного и исследуемого растворов. В качестве стандартного был взят раствор, содержащий 48 мол. % нитробензола, так как среди приготовленных растворов на вид он был наиболее интенсивно окрашен.

Чтобы выравнивать интенсивность окраски смесей—стандартной и сравниваемой, включающей в себя 89 мол. % нитробензола, пришлось менять высоту слоя (в колориметре) обоих растворов, так как с постоянной толщиной слоя стандартного раствора выравнивание не достигалось.

Результаты колориметрических измерений сведены в табл. 5 и изображены графически в виде диаграммы состав-свойство на фиг. 7. Для построения диаграммы брались отношения высот слоев (в колориметре) стандартного и сравниваемого растворов, т. е. величины, пропорциональные интенсивности окраски.

Фиг. 7 показывает, что максимальная интенсивность окрашивания соответствует раствору с содержанием около 50 мол. % нитробензола, что отвечает абсциссе соединения состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Таким образом, наши колориметрические определения находятся в согласии с спектрофотометрическими измерениями Остромысленского [3].

Т а б л и ц а 5

Колориметрические данные

Мол. % нитробензола	Толщина слоя в колориметре в мм		Отношение толщины слоя стандартного и сравниваемого растворов
	стандартного раствора $h_{ст}$	сравниваемого раствора h_x	
48,00	15	15,0	1,000
9,60	"	25,8	0,577
18,90	"	20,3	0,734
28,90	"	15,6	0,953
37,90	"	15,3	0,972
58,51	"	17,5	0,854
68,50	"	22,5	0,654
77,60	"	30,5	0,490
89,00	7	28,5	0,244

Выводы

1. Испытание смесей анилина с нитробензолом на электропроводность показало, что система практически не проводит электрического тока.

2. При температурах 0, 25 и 45° измерены вязкость и плотность двойной системы $C_6H_5NO_2 - C_6H_5NH_2$.

3. При 25° изучены вязкость и плотность тройной системы анилин—нитробензол—изопропиловый спирт при изоконцентрате 50 мол. % спирта.

4. Изотермы вязкости как двойной, так и тройной систем не дают указаний на наличие химического взаимодействия в системе.

5. При введении индифферентного растворителя в систему, состоящую из анилина и нитробензола, изотерма плотности из прямой линии переходит в плавную кривую, слегка выпуклую от оси состава.

Вид диаграмм плотности свидетельствует о наличии слабо выраженного химического взаимодействия между компонентами раствора.

6. Двойная система анилин—нитробензол изучена методом термического анализа.

7. Кривая ликвидуса имеет одну эвтектику и две точки перегиба. Наличие последних на диаграмме плавкости дает основание предполагать, что в системе образуются непрочные комплексные соединения состава: $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_5NO_2$ и $C_6H_5NH_2 \cdot 2C_6H_5NO_2$.

8. Для бинарной системы анилин—нитробензол проведен также колориметрический анализ.

Построенная диаграмма состав-свойство указывает на существование в системе эквимолекулярного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А л е х е е в, Wied. Ann., 38, 301, 1889.
2. К у р н а к о в Н. С. Введение в физико-химический анализ, М.—Л., стр. 303—325 1940.
3. I w a n O s t r o m i s s l e n s k y, Ber., 1, 268, 1911.
4. К у р н а к о в Н. С. Введение в физико-химический анализ, М.—Л., стр. 326—341, 1940.
5. У д о в е н к о В. В. и А й р а л е т о в а Р. П. Журн. общ. химии, 19, 1796, 1939.
6. К р е м т а n, Mechanische Eigenschaften flüssiger stoffe, S. 298, Leipzig, 1928.