

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ
МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА—АМИНЫ**

А. С. НАУМОВА, Х. А. ЛЕЛЬЧУК

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Продолжая работы по изучению взаимодействия муравьиной кислоты с аминами методами физико-химического анализа, мы провели термический анализ двойных систем, содержащих муравьиную кислоту и ароматические амины: ортотолуидин, диметиланилин и дифениламин.

Необходимые для работы вещества после предварительной очистки имели следующие константы: муравьиная кислота кристаллизовалась при 8° , ортотолуидин кипел при 197° и 758 мм давления, плавился при 22° ; диметиланилин кипел при 194° и 757 мм давления, плавился при 2° ; дифениламин плавился при 53° , кипел при 302° и 759 мм давления.

Термический анализ систем проведен визуально-политермически. Линия ликвидуса строилась по температурам появления первых кристаллов из растворов. Каждая смесь готовилась отдельно. Метод присадок не применялся.

Так как некоторые смеси кристаллизовались при температурах ниже нуля градусов, то для охлаждения их мы применяли жидкий воздух.

Система муравьиная кислота — ортотолуидин

Данная система изучена одним из нас совместно с Картушинской [1] методом электропроводности и вязкости. Полученные результаты свидетельствуют о наличии химического взаимодействия между муравьиной кислотой и ортотолуидином.

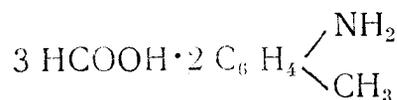
Результаты измерения температуры кристаллизации графически изображены на рис. 1. Из рис. 1 следует, что при прибавлении первых порций (примерно до 5%) муравьиной кислоты к ортотолуидину наблюдается резкое повышение температуры кристаллизации. Далее, примерно до 45 мол. % кислоты, это повышение идет более медленно и наконец в области растворов от 45 до 60 мол. % кислоты температура кристаллизации остается почти постоянной. Дальнейшее увеличение содержания кислоты в системе вызывает резкое понижение температуры до температуры кристаллизации эвтектики (примерно до -31°), которая содержит около 85 мол. % кислоты, после чего температура вновь повышается до температуры кристаллизации кислоты.

Возрастание температуры кристаллизации при прибавлении муравьиной кислоты к ортотолуидину указывает на наличие химического взаимодействия компонентов и образование соединения, плавящегося

конгруэнтно примерно, при 62° . Таким образом, в системе муравьиная кислота—ортотолуидин образуется хорошо кристаллизующееся соединение, температура плавления которого намного выше температур плавления чистых компонентов.

По кривой ликвидуса трудно сделать определенное заключение о составе соединения.

Максимальное значение вязкости [1] приходится на 60 мол. % кислоты, то есть отвечает соединению следующего состава:



Но размытость максимума на диаграмме кристаллизации свидетельствует о термической нестойкости соединения, поэтому возможно, что максимум вязкости оказался смещенным от абсциссы соединения и соединение имеет более простой состав.

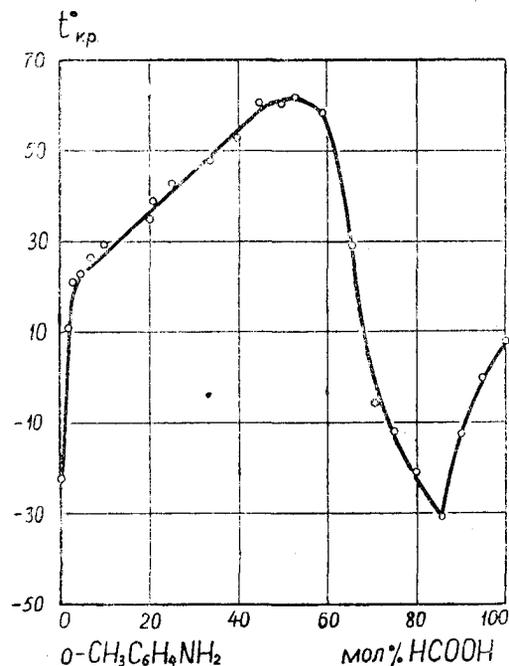


Рис. 1. Кривая кристаллизации системы муравьиная кислота—ортотолуидин.

Система муравьиная кислота — диметиланилин

Н. А. Пушин и др. [2] изучили показатель преломления данной системы. На основании полученных данных, авторы приходят к заключению, что смешение компонентов сопровождается сжатием и что в жидкой фазе существует комплекс, составленный из двух молекул муравьиной кислоты и одной молекулы диметиланилина.

При приготовлении смесей, содержащих 40 и более мол. проц. кислоты, нами наблюдалось разогревание. Растворы с концентрацией от 73 до 89 мол. % кислоты закристаллизовать не удалось. При температурах, начиная от 20° и ниже, эти растворы имели очень большую вязкость и примерно при -40° застывали в стеклообразную массу. Результаты измерений температуры появления первых кристаллов изображены на рис. 2.

Полученная кривая ликвидуса характеризуется наличием точки перегиба, соответствующей 33,3 мол. проц. кислоты с температурой плавления около $2,5^\circ$ и эвтектики, расположенной в области больше-

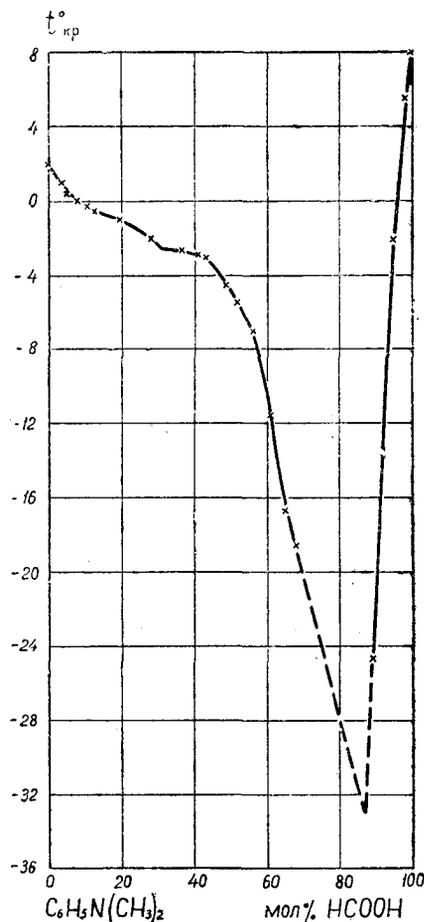


Рис. 2. Кривая кристаллизации системы муравьиная кислота—диметиланилин.

го содержания кислоты. Местоположение эвтектики и ее температуру плавления установить было невозможно, потому что, как уже отмечалось, смеси с содержанием кислоты от 73 до 89 мол. % не кристаллизовались. Таким образом, судя по виду кривой кристаллизации, между компонентами происходит химическое взаимодействие. Возможно, что образующееся при этом соединение плавится конгруэнтно в промежуточной точке [3], так как точка перегиба приходится на соотношение компонентов 1:2, что отвечает соединению состава



О том, что образующееся в системе соединение имеет именно такой состав, с уверенностью сказать нельзя. Имеются случаи [4, 5, 6], когда точка перегиба соответствует замечательным точкам диаграмм других свойств и, таким образом, указывает на состав соединения. Но мы не имели возможности сопоставить диаграмму кристаллизации с кривыми других свойств, так как данная система, насколько нам известно, изучена только по показателю преломления. Изотермы последнего указывают на соединение иного состава $[2\text{НСООН} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, которое на кривой кристаллизации не отразилось. Возможно, что данная система является примером систем [7, 8, 9, 10], в которых состав соединения, существующего в жидкой фазе, отличается от состава соединения, образуемого теми же веществами в кристаллической фазе.

Система муравьиная кислота — дифениламин

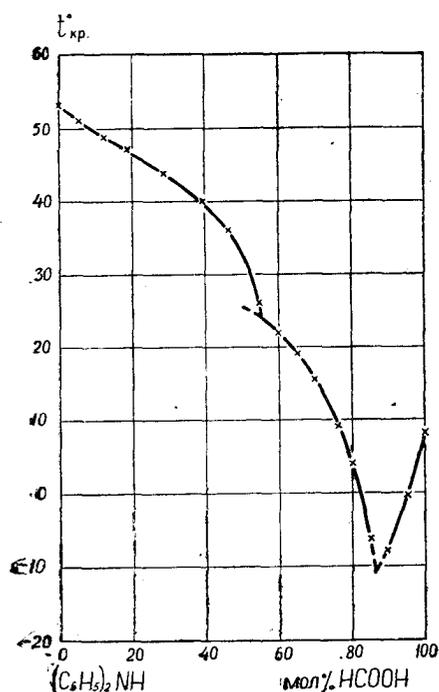


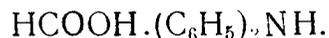
Рис. 3. Кривая кристаллизации системы муравьиная кислота-дифениламин.

дающие образование смесей различного состава. Начиная примерно с 60 до 90 мол. % муравьиной кислоты, окраска меняется от светло-желтой до красной, проходя через темно-желтую, красную и темно-красную.

1) Образующееся в системе соединение является комплексным, а не валентным, так как оно сравнительно мало прочно. Растворы, имеющие наиболее интенсивную окраску, будучи помещены в смесь бензола и раствора щелочи обесцвечиваются, так как в результате распада комплексного соединения освободившийся дифениламин растворяется в бензольном слое, а кислота — в растворе щелочи.

Данные, полученные при измерении температуры кристаллизации системы, графически представлены на рис. 3. Рис. 3 показывает, что на линии ликвидуса имеются точка перегиба при 55 мол. % кислоты с температурой плавления примерно 25,2° и эвтектика, расположенная в области большего содержания муравьиной кислоты. Такой ход диаграммы кристаллизации свидетельствует о том, что компоненты химически взаимодействуют. В результате взаимодействия образуется термически нестойкое соединение, плавящееся инконгруэнтно¹⁾.

Так как по другим свойствам система не изучена, то можно только предполагать, что вновь получившееся соединение имеет состав



На наличие химического взаимодействия в системе указывают также разогревание и перемена окраски, сопровождающие образование смесей различного состава.

Таким образом, при смешении муравьиной кислоты с ортотолуидином, диметиланилином и дифениламино происходит взаимодействие. С точки зрения теории кислот и оснований Бренстеда [11], Льюиса [12] и Усановича [13] это взаимодействие кислотно-основное. Роль основания выполняют амины, причем наиболее сильным основанием по отношению к муравьиной кислоте является, по-видимому, ортотолуидин, который образует с ней легко кристаллизующееся, тугоплавкое сравнительно прочное соединение. Наличие этого соединения в системе на диаграмме кристаллизации нашло довольно четкое выражение.

Выводы

1. Визуально-политермическим методом изучены диаграммы кристаллизации систем, содержащих муравьиную кислоту с ортотолуидином, диметиланилином и дифениламино.

2. Кривые ликвидуса всех изученных систем указывают на наличие химического взаимодействия между компонентами.

3. В системе муравьиная кислота—ортотолуидин образуется соединение с конгруэнтной температурой плавления. Возможно, что соединение, образующееся при смешении диметиланилина с муравьиной кислотой, также плавится конгруэнтно. Дифениламин с муравьиной кислотой дает инконгруэнтно плавящееся соединение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумова А. С. Электропроводность, вязкость и плотность систем муравьиная кислота—толуидины (статья помещена в этом сборнике).
2. Пушин Н. А., Матавуль П., Рыковский И. И., Ненадович М. Журнал Общ. химии. 18. 1573, 1948.
3. Новиков И. И. Докл. АН СССР. 100. 1119, 1955.
4. Бергман А. Г., Кузнецова М. Н. Журн. Общ. химии 9. 631. 1939.
5. Эльгорт М. С. ЖРХО 61. 947, 1929.
6. Кириллова А. Д. и Дионисьев Д. Е. Журн. Общ. химии 23. 1107, 1953.
7. Курнаков Н. С. и Штернина Э. Б. Изв. СФХА АН СССР 13. 153. 1940.
8. Руденко Н. З. и Дионисьев Д. Е. Журн. Общ. химии. 23. 556. 1953; 25. 265, 1955.
9. Удовенко В. В. и Айрапетова Р. П. Журн. Общ. химии. 17. 425, 1947.
10. Tamman, Pillsbury, Z. anal. chem. 172. 243., 1928.
11. J. Brønsted Ber. Dtsch. chem. Ges. 42. 718, 1923.
12. G. N. Lewis, Frankl. Inst., 226. 293, 1938.
13. Усанович М. Журн. Общ. химии 9. 182, 1939.