

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ СИСТЕМЫ ПАРНИТРОЗОДИМЕТИЛАНИЛИН-ПИРИДИН

А. С. НАУМОВА

(Представлено профессором доктором Б. В. Троновым)

В литературе приводится немало примеров бинарных органических систем, компоненты которых образуют сложные молекулярные соединения, содержащие 3,4 и большее число молекул одного из компонентов. Поскольку подобные системы изучены главным образом методом плавкости [1, 2], то представляло интерес исследовать их другими методами физико-химического анализа, чтобы проследить взаимоотношение компонентов в жидкой фазе.

Кременном [3] проведен термический анализ системы нитрозодиметиланилин-пиридин. Им было обнаружено наличие в системе соединения



с конгруентной т. пл. $4,3^\circ$ (*n*-нитрозодиметиланилин плавится при температуре $92,5-93,5^\circ$, пиридин — при -42°). Мы изучили электропроводность, вязкость и плотность данной системы при температурах 30, 70, 90° .

Для работы был взят нитрозодиметиланилин марки «х. ч.» с т. пл. 84° . Пиридин продолжительное время сушился едким кали, после чего перегонялся. Очищенный таким образом пиридин имел т. кип. $114-115^\circ\text{C}$ при 743 мм.

Электропроводность измерялась методом Кольрауша в закрытом сосуде с платинированными платиновыми электродами. В качестве источника тока применялся ламповый генератор звуковой частоты с усилителем. Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда закрытого типа. Плотность изучалась в пикнометре объемом 1 мл.

При смешении компонентов наблюдалось значительное охлаждение. Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2. Изотермы изученных свойств сведены в одну диаграмму.

Зависимость удельной электропроводности от концентрации представлена кривыми 4, 5, 6 (рис. 1). Из рис. 1 следует, что при прибавлении пиридина к нитрозодиметиланилину электропроводность увеличивается, проходит через максимум, после чего она уменьшается. Более резко максимум выражен на изотерме, отвечающей 30° , где он приходится на 70 мол. % пиридина. С повышением температуры максимум становится более пологим и постепенно смещается примерно к 55 мол. % пиридина (при 90°).

Кривая 2 (рис. 1), построенная по данным табл. 2 и изображающая зависимость вязкости от состава (для 90°), показывает, что вязкость системы довольно быстро понижается при прибавлении пиридина к нитрозодиметиланилину. Изотерма вязкости представляет собой плавную кривую, выпуклую к оси концентраций (изотермы вязкости для 30 и 70° имеют аналогичный вид). С повышением температуры вязкость понижается (табл. 2).

Таблица 1

Содержание пиридина (в моль %)	Удельная электропроводность, $\kappa \cdot 10^6$			Содержание пиридина (в моль %)	Удельная электропроводность $\kappa \cdot 10^6$		
	30°	70°	90°		30°	70°	90°
0,00	—	—	11,86	60,99	8,15	14,64	18,42
11,66	—	10,27	14,36	66,65	8,61	14,62	18,62
21,07	—	10,49	15,00	71,98	9,07	14,40	17,21
31,04	—	12,10	16,68	79,68	7,86	12,13	14,87
40,34	6,34	14,02	18,25	86,81	6,12	9,52	11,38
50,92	7,19	14,27	19,01	99,38	4,82	8,04	10,02

Таблица 2

Содержание пиридина (в мол. %)	Вязкость, $\eta \cdot 10^3$			Плотность, α		
	30°	70°	90°	30°	70°	90°
0,00	—	—	26,56	—	—	1,133
15,98	—	32,60	19,99	—	1,115	1,112
20,34	—	28,21	18,37	—	1,110	1,070
30,13	—	22,46	15,76	—	1,097	1,094
39,40	—	18,53	13,70	—	1,084	1,080
50,62	30,20	14,40	10,75	1,086	1,067	1,064
60,77	22,69	12,26	8,99	1,064	1,048	1,045
71,52	16,94	9,45	7,25	1,044	1,025	1,021
80,20	14,27	8,03	6,47	1,026	1,006	1,003
89,93	10,72	6,43	5,12	1,003	0,982	0,975
100,00	8,34	5,21	4,32	0,9764	0,952	0,944

Кривая 3 (рис. 1), выражающая зависимость плотности от концентрации (для 90°) значительно выпукла от оси состава (изотермы плотности для 30 и 70° по виду аналогичны, табл. 2).

Обсуждение результатов

Изотермы вязкости системы нитрозодиметиланилин-пиридин при всех температурах (30, 70, 90°) выпуклы к оси состава и, таким образом, не дают указаний на образование соединений между компонентами. Такой ход кривых отражает, как известно [4], диссоциацию ассоциированных молекул в системе. Это подтверждается также значительным охлаждением, которое наблюдалось при смешении компонентов.

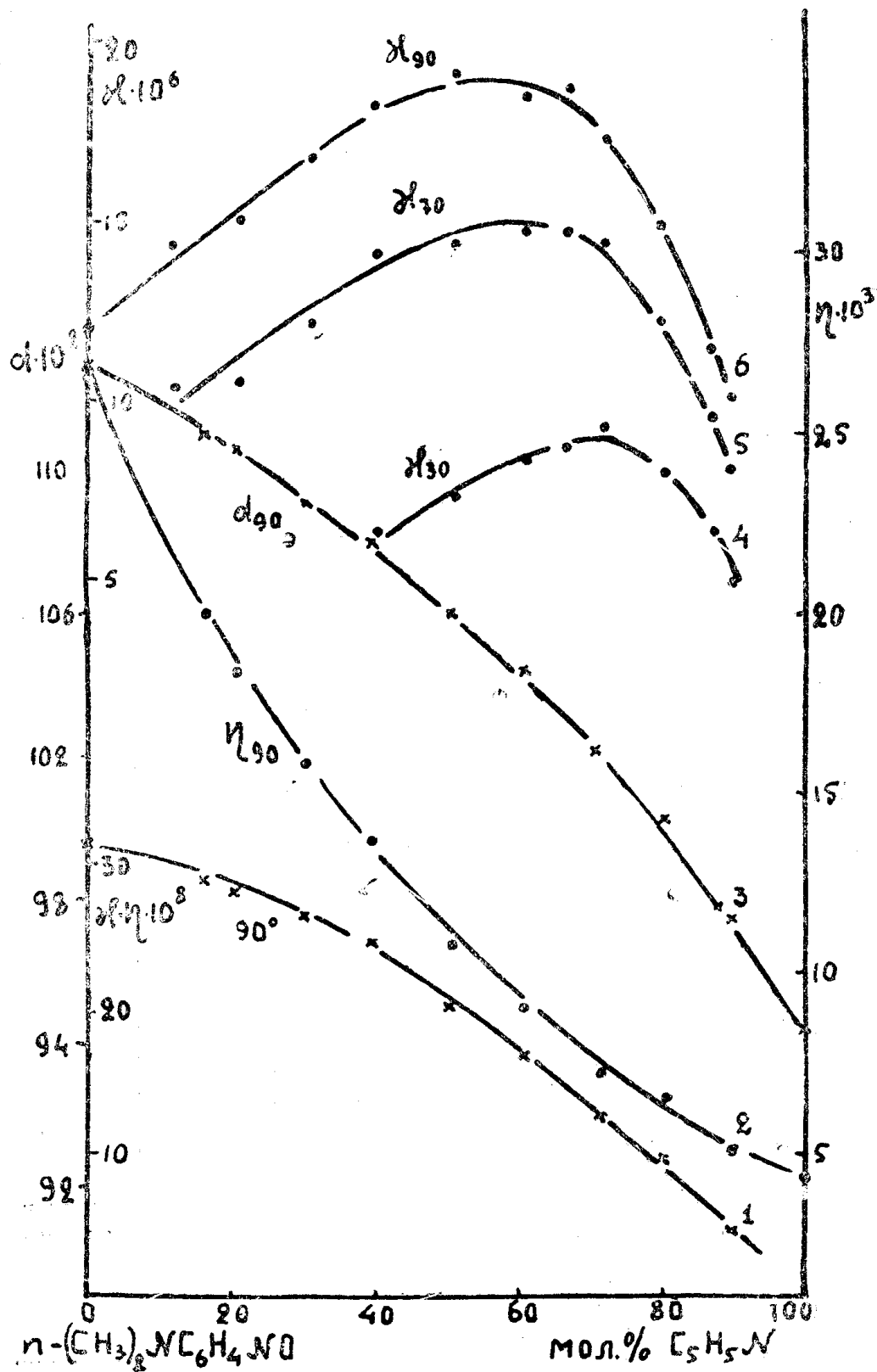


Рис. 1. Сводная диаграмма свойств системы.
 Кривая 1 — изотерма удельной электропроводности, исправленной на вязкость при 90°; кривая 2 — изотерма вязкости при 90°; кривая 3 — изотерма плотности при 90°; кривые 4, 5, 6 — изотермы удельной электропроводности при 30, 70, 90°.

Изотермы плотности, представленные выпуклыми от оси состава кривыми, свидетельствуют о некотором сжатии, происходящем в системе. Такой ход кривых плотности, как считает Долежалек [5], указывает на химическое взаимодействие между компонентами системы. Однако Е. В. Бирон [6] показал, что выпуклые от оси состава кривые плотности могут быть при отсутствии химического взаимодействия и что сжатие в системе может быть вызвано и другими причинами. Следовательно, диаграммы плотности следует рассматривать только наряду с диаграммами других свойств.

Изотермы электропроводности с изменением концентрации проходят через максимум. Этот максимум, как показал М. И. Усанович [7], указывает на образование соединения между компонентами системы только в том случае, если он сохраняется при исправлении электропроводности на вязкость. Так как для измерения электропроводности и вязкости готовились новые смеси, то для того, чтобы ориентировочно проследить влияние внутреннего трения на электропроводность, мы вычислили электропроводность, исправленную на вязкость по значениям электропроводности, взятым (для тех составов, для которых измерена вязкость) с построенных нами кривых электропроводности. Полученные таким образом данные приведены в табл. 3. Изотерма исправленной электропроводности (для 90°) представлена кривой 1 на рис. 1.

Таблица 3

Электропроводность, исправленная на вязкость $\kappa \cdot \eta$

Содержание пиридина (в мол. %)	$\kappa \cdot \eta \cdot 10^8$			Содержание пиридина (в мол. %)	$\kappa \cdot \eta \cdot 10^8$		
	30°	70°	90°		30°	70°	90°
0,00	—	—	31,50	60,77	19,30	17,95	16,81
15,98	—	33,26	28,99	71,52	15,25	13,42	12,46
20,34	—	30,47	28,11	80,20	10,99	9,75	9,61
30,13	—	27,40	26,48	89,93	5,17	4,76	4,45
39,40	—	24,65	24,80				
50,62	21,71	20,74	20,21				

Как показывает кривая 1, при внесении поправки на вязкость максимум на изотерме электропроводности исчезает и зависимость исправленной электропроводности от концентрации выражается кривыми, выпуклыми от оси состава (изотермы для 30 и 70° по виду аналогичны).

Появление максимума на кривых электропроводности объясняется, по-видимому, влиянием на электропроводность изменения степени диссоциации проводящего компонента, его концентрации и увеличением подвижности ионов с уменьшением вязкости раствора.

Таким образом, наличие в системе соединения $n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO} \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, обнаруженного Креманным методом плавкости, не нашло отражения на изотермах изученных нами свойств. Это, возможно, объясняется тем, что при температурах, при которых мы проводили измерения, намного превышающих температуру плавления образующегося соединения (4, 3°), это последнее в значительной степени диссоциирует на составляющие его компоненты.

Выводы

1. При трех температурах (30, 70 и 90°) изучена электропроводность, вязкость и плотность системы нитрозодиметиланилин-пиридин.
2. Рассмотрение опытных данных по плотности, вязкости и электропроводности приводит к выводу об отсутствии молекулярных соединений в изучаемой системе в интервале температур 30—90°С.
3. Максимум на изотермах электропроводности объясняется, по видимому, увеличением степени диссоциации проводящего компонента и уменьшением вязкости системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технич. энциклопедия, VI, Справочник физ. хим. и техн. величин. М., 1931.
2. Paul, Pfeiffer, Organische moleküler, bindungen Stuttgart, 1922.
3. Robert Kremann u Otto Wek, Monatsch 40, 63, 1919.
4. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химич. анализ, М.-Л., 1940.
5. F. Dolezalek, Z. phys. Chem 64, 737, 1908; 71, 91, 1910; 98, 395, 1921.
6. Е. В. Бирон, ЖРХО, 41, 569, 1909; 42, 167, 1910; 45, 1985, 1913, 45, 2002, 1913.
7. М. И. Усанович. Журн. общ. химии, 11, 959, 1940.