

возможно потому, что увеличение числа частиц в результате распада ассоциированных молекул фенола превышает уменьшение их при взаимодействии компонентов. Диаграмма молекулярный вес—состав (рис. 1 кривая 2) отражает наличие химического взаимодействия в системе, но не позволяет сделать однозначного вывода относительно

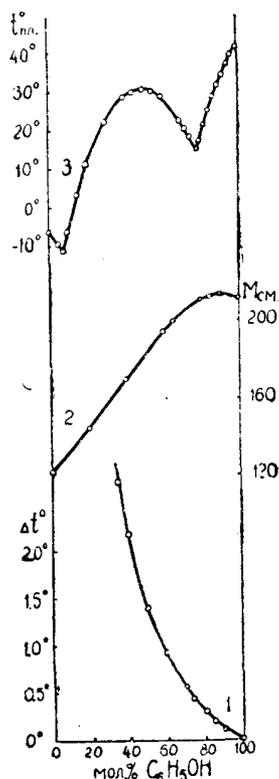


Рис. 1. Сводная диаграмма свойств системы анилин—фенол.

соединение $C_9H_7N \cdot 4n - C_6H_4NO_2OH$, а не $C_9H_7N \cdot 2n - C_6H_4NO_2OH$, на которое указывают авторы. Чтобы установить, существует ли это соединение при разбавлении системы растворителем и способно ли оно к кристаллизации, мы детально изучили часть кривой ликвидуса (от 70 до 100 мол. % $n - C_6H_4NO_2OH$) системы $C_9H_7N - n - C_6H_4NO_2OH$ и провели криоскопическое исследование (в диоксане). Молекулярный вес измерялся при концентрации 0,5 моля на 1000 г $C_4H_8O_2$. Полученные данные графически представлены на рис. 2. Пунктиром дана линия ликвидуса (кривая 3), построенная другими авторами [11], сплошной линией—наши данные.

Результаты исследования (рис. 2) показывают, что соединение $C_9H_7N \cdot 4n - C_6H_4NO_2OH$ не нашло отражения на полученных нами диаграммах. На кривой 2 молекулярный вес—состав обнаружилось только соединение $C_9H_7N \cdot n - C_6H_4NO_2OH$. Соединение $C_9H_7N \cdot 4n - C_6H_4NO_2OH$, как и $C_5H_5N \cdot 4C_2H_4O_2$, по-видимому, не кристаллизуется (кривая 3) вследствие большой вязкости растворов, а при разбавлении системы растворителем распадается и потому не находит отражения на диаграммах, построенных по криоскопическим данным (рис. 2 кривые 1 и 2).

Система хинолин-метанитрофенол

Так как в работе [11] не приводятся данные физико-химического анализа для данной системы, то мы изучили ее криоскопически (в диок-

но состава соединения, так как максимум на диаграмме приходится на 90 мол. % фенола. Возможно, что этот максимум вызван наличием в системе соединения $C_6H_5NH_2 \cdot 4C_6H_5OH$, обнаруженного методом э.д.с., но так как это соединение в растворе диссоциирует, то максимум оказался смещенным от 80 к 90 мол. % фенола.

Система хинолин-паранитрофенол

Система изучена по ряду свойств [11]. Диаграмма плавкости указывает на образование соединения $C_9H_7N \cdot n - C_6H_4NO_2OH$ с т. пл. $89,5^\circ$. Авторы указывают на возможность существования в жидкой фазе другого, сильно диссоциированного, не способного к кристаллизации соединения состава $C_9H_7N \cdot 2n - C_6H_4NO_2OH$. Обращает на себя внимание сходство сводной диаграммы различных свойств системы $C_9H_7N - n - C_6H_4NO_2OH$ с таковой, построенной одним из нас [12] для системы $C_5H_5N - C_2H_4O_2$, где так же, как и в системе $C_9H_7N - n - C_6H_4NO_2OH$, „особенные“ точки большинства свойств приходится на 80 мол. % одного из компонентов. Мы, как и другие авторы [13, 14, 15, 16], указываем на возможность образования в системе соединения $C_5H_5N \cdot 4C_2H_4O_2$. По-видимому и в системе $C_9H_7N - n - C_6H_4NO_2OH$ образуется

сане) и по плавкости (визуально-политермическим методом). Полученные результаты графически изображены на рис. 3. Максимум на линии плавкости (кривая 2) приходится на 66 мол. % $m-C_6H_4NO_2OH$, что дает основание предполагать образование в системе мало стойкого, кристаллизующегося соединения $C_9H_7N \cdot 2m-C_6H_4NO_2OH$ (т. пл. 61°), которое при разбавлении системы диоксаном, по-видимому, распадается, и потому на диаграмме Δt° —состав никак не проявляется.

Система α -нафтиламин — α -нафтол

При изучении плавкости системы [17, 18] было установлено образование соединения $4\alpha-C_{10}H_7NH_2 \cdot \alpha-C_{10}H_7OH$ с конгруэнтной т. пл. 43° . С целью выяснить, существует ли это соединение в расплаве, мы изучили систему криоскопически по вязкости, плотности, электропроводности при 87 и 97° . Результаты измерений графически изображены на рис. 4. Сводная диаграмма изученных свойств (рис. 4) показывает, что в жидкой фазе существует, по-видимому, только неустойчивое, не кристаллизующееся соединение $\alpha-C_{10}H_7NH_2 \cdot \alpha-C_{10}H_7OH$ (максимумы на изотермах вязкости—кривая 5, ее температурного коэффициента—кривая 4 и приведенной электропроводности—кривая 2). В растворителе (бензоле) по всей вероятности соединение распадается и потому не отражается на диаграммах Δt° —состав, построенных со стороны обоих компонентов (кривая 1). Существование соединения $4\alpha-C_{10}H_7 \cdot 4NH_2 \cdot \alpha-C_{10}H_7OH$, обнаруженного по плавкости, на полученных нами диаграммах отражения не нашло, может быть потому, что измерения проводились при температурах ($87, 97^\circ$), намного превышающих температуру плавления соединения (43°).

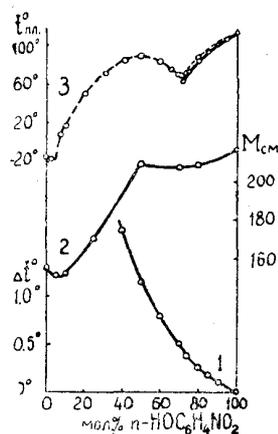


Рис. 2

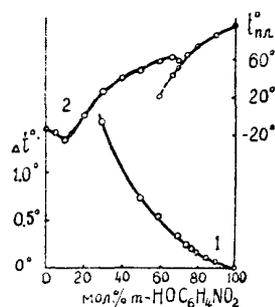


Рис. 3.

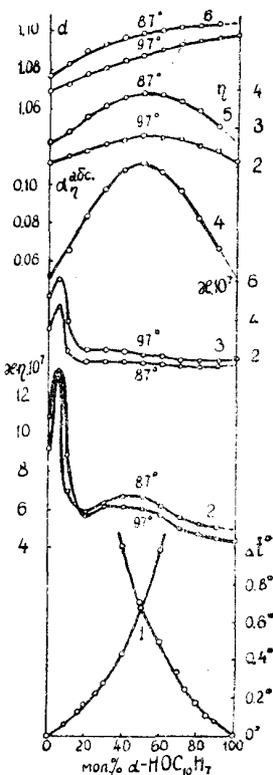


Рис. 4.

Рис. 2. Сводная диаграмма свойств системы хинолин — m — нитрофенол.

Рис. 3. Сводная диаграмма свойств системы хинолин — m — нитрофенол.

Рис. 4. Сводная диаграмма свойств системы α — нафтиламин — α — нафтол.

Выводы

1. Проведен физико-химический анализ систем: анилин-фенол, хинолин - m - нитрофенол, хинолин - m - нитрофенол, α - нафтиламин - α - нафтол.

2. Сложное соединение состава 1:4 существует в жидкой фазе, по-видимому, только в двойных системах: анилин-фенол, хинолин - m - нитрофенол.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Воано ЖРФХО, 48, 76, 1916.
2. Технич. энцикл. Справочник физ., хим. и технологич. величин, т. 6, М, 1931.
3. Л. П. Кулев, ЖОХ, 5, 1566, 1935.

4. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев, Изв. ТПИ **64**, 3, 1948.
5. А. Д. Виноградова, А. М. Тихомирова и Н. Н. Ефремов. Изв. АН СССР. охн **6**, 1037, 1936.
6. В. Ф. Усть - Качкинцев, ЖОХ **7**, 2062, 1937.
7. В. В. Удовенко и А. П. Торопов, ЖОХ **10**, 11, 1940.
8. В. В. Удовенко и М. И. Усанович, ЖОХ **10**, 17, 1940.
9. В. В. Удовенко, ЖОХ **11**, 276, 1941.
10. Я. А. Фиалков и И. Д. Музыка, Изв. СФХА **19**, 314, 1949.
11. А. Д. Кириллова и Д. Е. Дионисьев, ЖОХ **23**, 1103, 1953.
12. А. С. Наумова. ЖОХ **7**, 1222, 1949.
13. L. Swearingen, R. Ross, J. Phys. Chem. **38**, 1085, 1934.
14. L. Swearingen, L. Heck, J. Phys. Chem, **38**, 395 1934.
15. L. Swearingen, R. Ross, J. Phys. Chem. **39**, 821, 1935.
16. B. Lakshmanan, J. Indian. Inst. Sci. **A 36** 97, 1954.
17. R. Kremann, Strohschneider, Monatsch. **39**, 505, 1918.
18. L. Vignon, Bull. Soc. Chim. Paris **6**, 387, 656, 1819.