

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯБ. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ, Н. А. ТРИФОНОВ и **В. Р. ХАЧАТУРЬЯН****ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ВОДА—ПИПЕРИДИН***

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 12 X 1946)

Пиперидин в водном растворе представляет собой наиболее сильное из известных органических оснований: константа диссоциации его равна $1,6 \cdot 10^{-3}$ (1). В связи с этим представлялось интересным детальное изучение системы: вода — пиперидин по ряду физических свойств.

В литературе мы нашли данные об образовании гидрата пиперидина $C_5H_{10}NH \cdot H_2O$ (2). Кроме того, мы располагали данными предварительных измерений плотности, вязкости и поверхностного натяжения (3,4), свидетельствовавшими о взаимодействии между компонентами системы. Наконец, данные одного из нас (Н. А. Трифонова) и В. Ф. Усть-Качкинцева по электропроводности системы и ее температурному коэффициенту давали возможность заключить об образовании дигидрата пиперидина $C_5H_{10}NH \cdot 2H_2O$.

Нами проведены измерения плотности, внутреннего трения и поверхностного натяжения при 0; 25; 50 и 75° и показателя преломления при 25 и 50°. Во всех опытах постоянство температуры поддерживалось с точностью до 0,1°.

Смеси готовились из химически чистого препарата пиперидина треста „Союзлаборреактив“, показавшего константы: $d_{4}^{25} = 0,8585$; $n_D^{18,7} = 1,4532$, и воды — тридестиллята. (Для измерений показателя преломления применялись смеси, изготовленные из пиперидина от Кальбаума, кипевшего в пределах 105,2 — 106,0° при 736 мм Hg и имевшего $n_D^{20} = 1,4520$.)

Графическая сводка результатов измерений плотности, внутреннего трения и показателя преломления дана на рис. 1, на котором по оси состава отложены молекулярные проценты пиперидина.

Плотность измерялась в пикнометре Реньо. Пикнометр с жидкостью выдерживался в течение 30 мин. в большом водяном термостате, нагретом до соответствующей температуры.

Как видно из рисунка (кривые d), изотермы плотности при всех температурах выпуклы к оси состава, если последний выражен, как обычно, в молекулярных процентах, и только изотерма 0° имеет S-образный ход и вогнута в области концентраций 0 — 7,5% пиперидина.

С первого взгляда можно было бы заключить о расширении в системе. Однако, согласно мысли, высказанной одним из нас (В. Р. Хачатурьян) и, независимо, В. Я. Аносовым (5), изотермой плотности идеальной системы является аддитивная прямая, если состав выражен в объемных процентах. В нашем случае при выражении состава в объемных процентах мы получаем выпуклые от оси кривые, что свидетельствует о сжатии в системе, сопровождающем, обычно, химическое взаимодействие.

* Система изучена по предложению акад. В. А. Кистяковского, сделанному одному из авторов.

Максимальное сжатие (измеряемое отклонением изотермы от аддитивных прямых, если состав пересчитан на объемные проценты), как показано для температур 0 и 75° на рис.1 (кривые Δd), наблюдается в области 30 мол. %, достигая при 0° — 3,9% и при 75° — 2,6%.

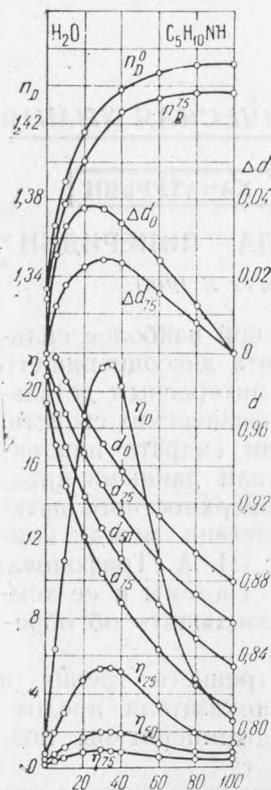


Рис. 1

(Примененный нами метод выражения состава в объемных процентах основан на исследовании В. Р. Хачатурьяна, приведшем к выводу об аддитивности показателя преломления идеальной системы в случае, если состав дан в объемных процентах.)

Поверхностное натяжение было измерено методом наибольшего давления пузырьков в модификации П. А. Ребиндера. Полученные данные показаны на рис. 2.

Для каждого из растворов было найдено по методу наименьших квадратов уравнение прямолинейной политермы $\sigma = \sigma_0 + \gamma T$ и из него — температурный коэффициент поверхностного натяжения $\gamma = -d\sigma/dT$.

Отклонения экспериментальных точек от прямолинейных политерм не превосходят пределов ошибок опыта. Поэтому мы пользовались уравнениями политерм для корректирования опытных значений.

Изотермы (кривые σ) показывают высокую поверхностную активность пиперидина. На изотерме 0° в области 30 и 60 мол. % наблюдаются две точки перегиба и между ними — некоторое „вздутие“ кривой (соответствующая часть кривой может быть названа „областью перегибов“). Очевидно сходство этой кривой с изотермами системы вода — хлораль, изученной одним из нас совместно с Р. В. Мерцлиным⁽⁶⁾. Это сходство является следствием химического взаимодействия в системе. Кривая становится более демонстративной при экстраполяции ее (с помощью уравнений политерм) в область низких температур (например, до -40°; пунктирная кривая σ_{-40} на рис. 2)

Внутреннее трение измерялось в вискозиметре Оствальда закрытого типа. Результаты измерений представлены на рис. 1 (кривые η).

Изотермы обнаруживают весьма отчетливый максимум при концентрации 33,3 мол. % пиперидина (1 : 2). С повышением температуры максимумы становятся более пологими.

Вполне аналогичны изотермам внутреннего трения кривые его температурных коэффициентов $\beta = -d\eta/dT \approx -\Delta\eta/\Delta T$.

Положение максимумов свидетельствует, таким образом, об образовании дигидрата пиперидина, диссоциирующего в жидкой фазе.

Полученные данные по плотности и внутреннему трению позволили нам произвести расчеты для эквивалентной и „приведенной“ электропроводности на основе имевшихся ранее измерений удельной электропроводности.

Показатель преломления измерялся на рефрактометре Пульфриха для натриевой линии D. Полученные данные представлены на рис. 1 (кривые n_D).

Изотермы показателя преломления обнаруживают значительную выпуклость от оси состава, что служит новым подтверждением взаимодействия между компонентами системы. Максимальные отклонения от аддитивности при выражении состава в объемных процентах падают на концентрацию, близкую к составу дигидрата.

в предположении, что агрегатное состояние системы при этом не меняется.

Предельной изотермой поверхностного натяжения (при -273°) можно считать кривую полной поверхностной энергии. Последняя рассчитывалась нами по известной формуле Гиббса — Гельмгольца:

$$U_s = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT},$$

где U_s — полная поверхностная энергия, σ — свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), $d\sigma/dT = -\gamma$ — ее температурный коэффициент, или поверхностная энтропия с обратным знаком. Величины σ и $d\sigma/dT = -\gamma$ вычислялись из уравнений политерм. Прямолинейность последних приводит к независимости величины полной поверхностной энергии от температуры.

Кривые U_s и γ изображены на рис. 2. Обе они имеют минимум около 20 мол. % пиперидина.

Основные результаты. 1. Проведен физико-химический анализ системы: вода — пиперидин методами плотности, внутреннего трения и поверхностного натяжения при температурах 0 ; 25 ; 50 и 75° и показателя преломления при 25 и 50° .

2. Изотермы плотности выпуклы к оси состава, если последний выражен в молекулярных процентах, и вогнуты, если он выражен в объемных процентах. В последнем случае максимальное отклонение от аддитивности (сжатие) приходится на состав, близкий к 30 мол. % пиперидина.

3. Внутреннее трение и его температурный коэффициент обнаруживают максимум при 33,3 мол. % пиперидина, т. е. для состава дигидрата $C_5H_{10}NH \cdot 2H_2O$.

4. Кривые показателя преломления показывают выпуклость от оси состава. Максимальное отклонение от аддитивности (в объемных процентах) падает на состав, близкий к дигидрату.

5. Изотермы поверхностного натяжения свидетельствуют о высокой поверхностной активности пиперидина. При 0° и, особенно, при экстраполировании в область более низких температур изотермы в инертной части имеют „область перегибов“, что свидетельствует о взаимодействии в системе.

6. Комплексное изучение системы свидетельствует об образовании дигидрата пиперидина $C_5H_{10}NH \cdot 2H_2O$, находящегося в состоянии термической диссоциации.

Ростовский-на Дону государственный университет им. В. М. Молотова

Поступило
12 X 1946

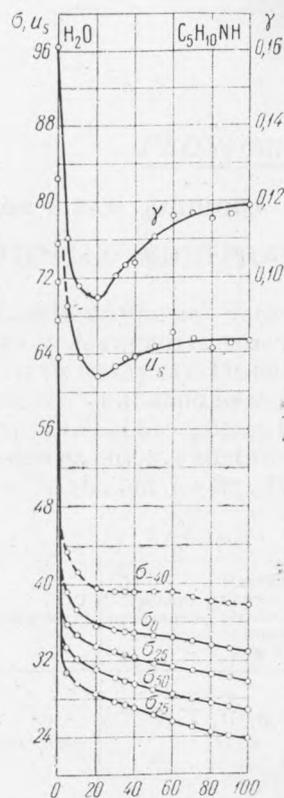


Рис. 2

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Bredig, Z. phys. Chem., **13**, 191 (1894); Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, **1**, 192.
² Beilstein, Handb. organ. Chem., **4**, 4, 1918—37.
³ Р. В. Мерцлин, ЖОХ, **5**, 164 (1935).
⁴ Н. А. Трифонов, Изв. Пермск. биол. гич. н.-и. ин-та, **7**, 365 (1931).
⁵ В. Я. Аносов, Изв. сект. физ.-хим. анализа, **13**, 73 (1940).
⁶ Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин, Изв. сект. физ. хим.-анализа, **12**, 139 (1940).