

В. М. КРАВЧЕНКО

**РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — КРИСТАЛЛЫ В СИСТЕМАХ
ДЕКАЦИКЛЕНА С ДВУХ- И ТРЕХКОЛЬЧАТЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

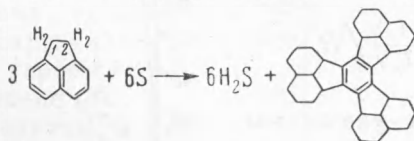
(Представлено академиком И. И. Черняевым 1 X 1951)

§ 1. Плавление и кристаллизация смесей многокольчатых ароматических углеводородов изучались мало. Из литературы нам неизвестны системы, в которых хотя бы один компонент имел больше четырех колец в молекуле. Однако такого рода равновесия интересны теоретически и практически.

Ниже приводятся результаты изучения фазовых равновесий жидкость — кристаллы в системах 1,2,3,4,5,6-три-(2',1'-аценафто)-бензола или декациклена $C_{36}H_{18}$ с нафталином $C_{10}H_8$, фенантреном $C_{14}H_{10}$, антраценом $C_{14}H_{10}$ и карбазолом $C_{12}H_9N$.

Вторые компоненты характеризуются: а) сходной с декацикленом ароматической или мало отличающейся от последней гетероциклической природой; б) значительным различием температур плавления, которые в целом позволили охватить интервал от умеренной температуры плавления нафталина (80°) до относительно высокой температуры плавления декациклена (387°); в) вторые компоненты в расплавленном состоянии практически не ассоциированы и обладают близкими к единице относительными внутренними давлениями; г) они являются вероятными спутниками декациклена в технических смесях — продуктах пиролиза.

Декациклен получается при термической конденсации аценафтена в присутствии серы



Молекула аценафтена плоская, недавно изучена (1). Декациклен рентгенографически пока не исследован. Однако, учитывая связь структур обоих веществ, можно предсказать плоскостное строение молекулы декациклена; последнее связано также с высокой точкой плавления его (2).

На рис. 1 показано сечение модели молекулы декациклена, построенное по межатомным расстояниям, найденным (1) для аценафтена, исключая расстояние $C_1 - C_2$, которое взято $1,4 \text{ \AA}$, а не $1,62 \text{ \AA}$ (1). Для внешнего контура приняты радиусы сближения $R_C = 1,72 \text{ \AA}$, $R_H = 1,17 \text{ \AA}$ (3); площадь сечения модели молекулы декациклена $S_D \approx 152 \text{ \AA}^2 (\pm 2 \text{ \AA}^2)$

(если для этой модели принять $C_1 - C_2 = 1,62 \text{ \AA}$, то S_d будет на $\sim 5 \text{ \AA}^2$ больше S_d).

Площадь сечения моделей молекул: нафталина $\sim 49 \text{ \AA}^2$, фенантрена $\sim 65 \text{ \AA}^2$, антрацена $\sim 64 \text{ \AA}^2$, карбазола $\sim 59 \text{ \AA}^2$.

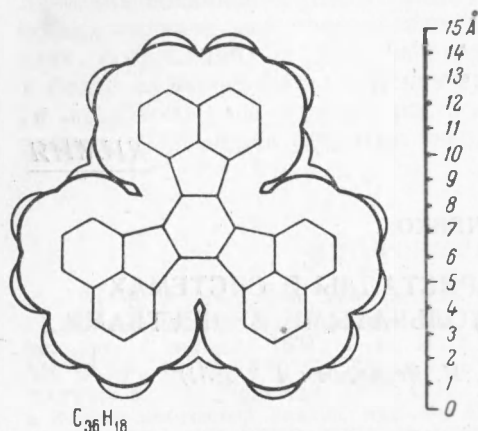


Рис. 1. Сечение модели молекулы декациклена

базолом при 240° и $10,1 \text{ мол. \% Д}$, Д . Незначительность концентраций декациклена в эвтектике с нафталином (и фенантреном) затруднила выявление вторых эвтектических температурных остановок на соответствующих кривых температура — время.

§ 3. Найденные температуры начала кристаллизации (T_1) для разных концентраций (X молярных долей) декациклена в изученных системах позволили рассчитать теплоту растворения его (Q кал/моль), приравниваемую к теплоте плавления. При этом было допущено, что системы подчиняются уравнению идеальных растворов И. Ф. Шредера ⁽⁵⁾:

$$\ln X = Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) / R,$$

где, в дополнение к указанным обозначениям, R — газовая постоянная ($1,98$ кал/моль), T — абсолютная температура плавления (в данном случае декациклена).

При расчетах величин Q были отброшены значения T_1 и X для малых концентраций Д , т. е. во всех смесях, для которых отклонения от уравнения Шредера наибольшие. В результате получились следующие округленные значения: Q декациклена в карбазоле ~ 10500 кал/моль, Q декациклена в антрацене ~ 9500 кал/моль, Q декациклена в фенантрене ~ 9400 кал/моль.

§ 2. Компоненты изученных систем были тщательно очищены. Их температуры плавления указаны в табл. 1.

Равновесие фаз изучалось методом термического анализа, дополнявшимся визуальными наблюдениями. Результаты опытов даны в табл. 1. Сводная диаграмма четырех систем представлена на рис. 2.

Во всех системах изменение точек начала кристаллизации декациклена прослежено от температур, близких к температурам кипения вторых компонентов, до точек плавления последних. Найденны эвтектические смеси: с фенантреном при $99,5^\circ$ и $0,2 \text{ мол. \% Д}$, с антраценом при 214° и $13,7 \text{ мол. \% Д}$, с карбазолом при 240° и $10,1 \text{ мол. \% Д}$, с нафталином при $79,9^\circ$ и $0,1 \text{ мол. \% Д}$.

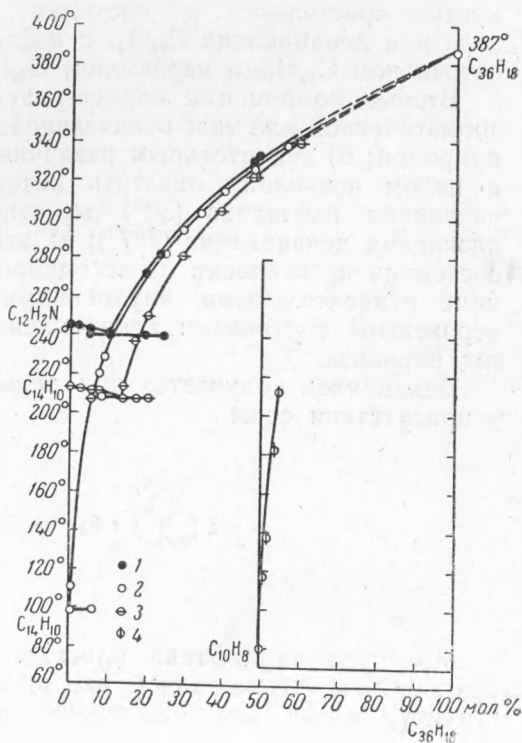


Рис. 2. Системы декациклена с карбазолом (1), фенантреном (2), антраценом (3) и нафталином (4)

Двойные системы декациклена

Концентрация декациклена		Т-ра кристаллизации в °		Концентрация декациклена		Т-ра кристаллизации в °	
вес. %	мол. %	начало	эвтектика	вес. %	мол. %	начало	эвтектика
Декациклен—антрацен				Декациклен—фенантрен			
100,00	100,0	387	—	100,00	100,0	387	—
78,85	59,6	340	—	76,39	56,1	338	—
69,91	47,9	322	—	69,92	47,9	327	—
61,72	38,9	304	—	62,56	39,8	315	—
51,44	29,5	280	—	56,40	33,8	303	—
38,97	20,1	250	214	50,84	20,0	295	—
33,95	16,8	237	214	44,94	24,4	282	—
28,67	13,7	214	214	19,94	8,9	229	—
16,30	7,1	214,5	214	17,22	7,6	220	—
12,63	5,4	215	214	14,22	6,1	210	99
5,96	2,4	215,5	—	1,33	0,6	115	99
0,00	0,0	216	—	0,50	0,2	99,5	99,5
				0,00	0,0	100	—
Декациклен—карбазол				Декациклен—нафталин			
100,00	100,0	387	—	100,00	100,0	387	—
71,90	48,7	333	—	13,32	4,1	212	—
70,62	47,1	330	—	7,04	3,2	182	—
45,85	23,9	281	240	4,99	1,47	138	—
39,57	19,5	272	240	1,07	0,3	117	—
23,24	10,1	240	240	0,32	0,1	79,7	—
11,47	4,5	242	240	0,00	0,0	80	—
5,36	2,0	243	—				
0,00	0,0	244	—				

По этим значениям можно ориентировочно принять величину теплоты плавления декациклена ≈ 9500 — 10000 кал/моль.

О применимости уравнения Шредера к изученным системам можно судить также по графику растворимости декациклена (см. рис. 3) в координатах $\lg X$, $10^4/T$, построенному по нашим данным, где видны близкие к прямым отрезки линий его растворимости в карбазоле (1), фенантрене (2), антрацене (3).

Все полученные результаты: тип систем декациклена, применимость к ним уравнения идеальных растворов и др. можно объяснить соотношением свойств и структуры компонентов описанных систем.

Донецкий индустриальный институт
им. Н. С. Хрущева

Поступило
26 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. И. Китайгородский, ЖФХ, 23, № 9 (1939). ² В. М. Кравченко, ЖПХ, 19, № 12, 1241 (1946). ³ А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, М.—Л., 1950. ⁴ И. Ф. Шредер, Горн. журн., № 12, 272 (1890).

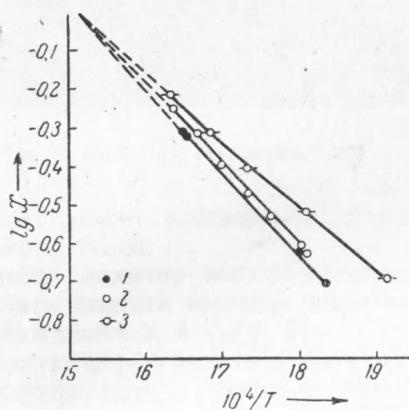


Рис. 3. Растворимость декациклена в карбазоле (1), фенантрене (2) и антрацене (3)