

Г. Б. РАВИЧ и О. Ф. БОГУШ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА ПАРАДИБРОМБЕНЗОЛА

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 24 XII 1952)

Парадибромбензол не исследовался детально термическим анализом. Павлевский (1), изучая растворимость $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$ в $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, обнаружил, что ветвь кривой, отвечающая парадибромбензолу, имеет изгиб при 79° . Павлевский этому факту не придал значения. Бек и Эбингауз (2) указывали, что парадибромбензол обладает диморфизмом с точкой перехода $8,5^\circ$.

Деффе (3) указывает точку перехода $8,1\text{—}8,4^\circ$. А. Д. Виноградова и Н. Н. Ефремов (4) вновь изучили систему $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2\text{—}n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ термическим анализом (визуально-политермическим методом) и наблюдали, как и Павлевский, что ветвь парадибромбензола имеет изгиб при 79° . А. Д. Виноградова и Н. Н. Ефремов (4) считали, что изгиб ветви можно объяснить наличием полиморфизма у парадибромбензола. А. Д. Виноградова и Н. Н. Ефремов отмечали необычное поведение двойных сплавов системы $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2\text{—}n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ при комнатной температуре; как у чистого парадибромбензола, так и у его сплавов при постепенном охлаждении вблизи комнатной температуры обнаруживается заметное изменение объема (раскалывание), сопровождаемое треском. А. Д. Виноградова и Н. Н. Ефремов полагали, что это явление может быть также объяснено наличием полиморфизма. Однако, работая визуально-политермическим методом, они (4) не смогли уловить на кривых охлаждения остановок, отвечающих полиморфному превращению парадибромбензола, так как тепловые эффекты их слишком малы.

В. Бородовский и А. Богдавленский (5), а также Н. Н. Нагорнов (6) в своих работах по термическому исследованию систем, содержащих $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, не указывали на наличие полиморфизма парадибромбензола.

Мы провели запись дифференциальных кривых нагревания образцов $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ отечественного производства. Исследование выполнялось следующим образом: образец расплавлялся значительно выше температуры плавления и быстро погружался в жидкий азот, затем немедленно записывалась кривая нагревания. Известно, что в этих условиях на кривых нагревания могут достаточно четко проявляться как устойчивые, так и неустойчивые модификации.

На рис. 1 а представлена кривая нагревания образца $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, трижды перекристаллизованного из спирта. На кривой нагревания (простая запись) виден излом, отвечающий температуре $77,5\text{—}79^\circ$. На дифференциальной записи этому излому отвечает четкий экстремум, характеризующий эндотермический эффект. Этот эффект хорошо воспроизводится и на кривых охлаждения. Кривая нагревания (рис. 1 б) отвечает образцу $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, полученному возгонкой. На кривой нагревания (простая запись) нет никаких изломов, даже исчез излом, отвечающий температуре 79° . На кривой, отвечающей дифференциальной записи, виден первый излом, который начинается при температуре 9° и завершается при 40° ; второй размытый излом соответствует температуре 79° .

Нами было проведено также микроструктурное исследование монокристаллов $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, полученных из спирта в поляризованном свете с применением нагревательного столика и волосяной термодпары. В процессе нагревания парадибромбензол сильно возгоняется, поэтому покрывное стеклышко со всех сторон заклеивалось специальным клеем.

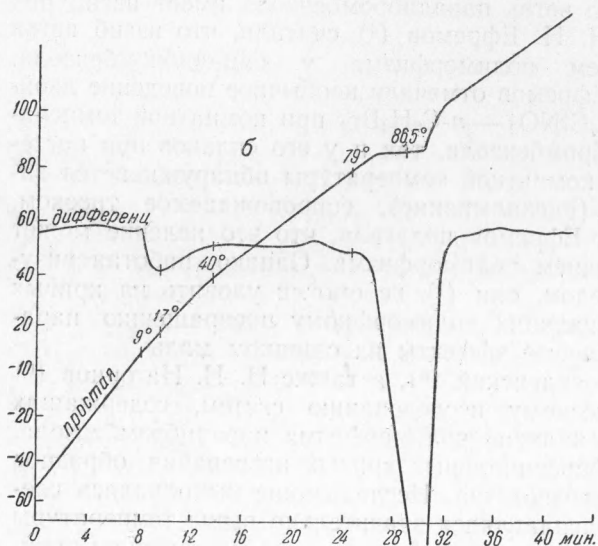
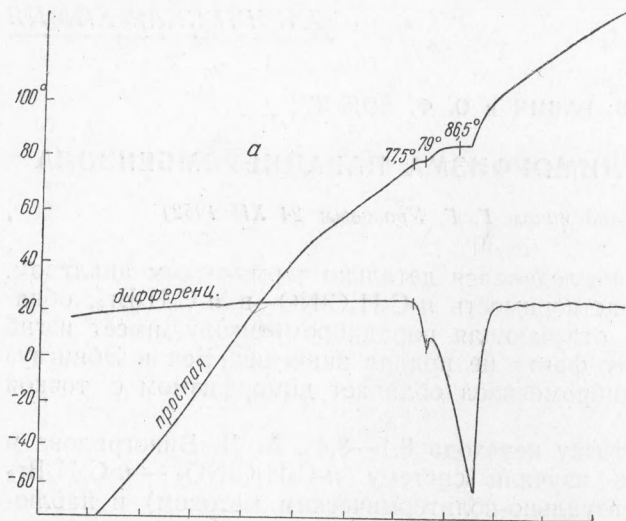


Рис. 1. *a* — кривая нагревания образца $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$; перекристаллизованного из спирта; *b* — кривая нагревания образца $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, полученного в результате возгонки

Наличие модификации при 79° $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ подтверждено методом «погашенного кристалла».

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Br. Pawlewski, Ber., 30, 2805 (1897). ² K. Beck, K. Ebbinghaus, Ber., 39, 3870 (1906). ³ L. Deifet, Bull. Soc. Chem. Belg., 49, 223 (1940). ⁴ А. Д. Виноградова, Н. Н. Ефремов, Изв. СФХА, 14, 211 (1941). ⁵ В. Бородовский, А. Богоявленский, ЖРФХО, 36, 559 (1904). ⁶ Н. Н. Нагорнов, ЖРФХО, 42, 1159 (1910). ⁷ Г. Б. Равич, В. А. Вольнова, ДАН, 66, № 3, 417 (1949).

Монокристалл $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ поворотом столика гасился при скрещенных николях. При нагреве до $79\text{—}80^\circ$ на монокристалле появлялся вначале яркий участок, который затем охватывал весь кристалл. Как показали работы Г. Б. Равича и В. А. Вольновой (⁷), появление ярких участков объясняется изменением оптической индикатрисы вещества в результате наличия полиморфного превращения.

Полиморфное превращение $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ было нами снято на цветную пленку. На рис. 2 представлено появление новой фазы (отвечающей температуре $79\text{—}80^\circ$).

В результате записей дифференциальных кривых нагревания установлено наличие трех полиморфных модификаций $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$. I модификация существует в интервале температур от 9 до 40° , II модификация при 79° и III — стабильная форма при $86,5^\circ$.

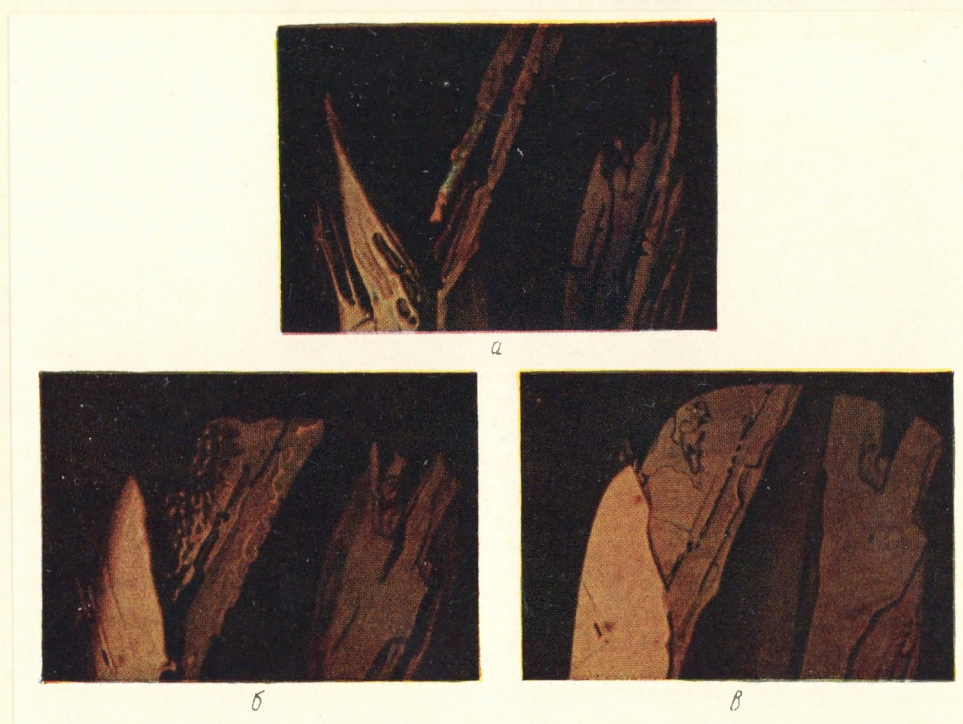


Рис. 2. Монокристалл $n=C_6H_4Br_2$; температура $79-80^\circ \times 200$; свет поляризованный. *a* — яркое окрашивание — появление новой полиморфной формы на фоне погашенного кристалла; *б, в* — превращение занимает большую часть поверхности монокристалла, одновременно происходит возгонка, кристалл теряет свои резкие очертания