

邻位与对位二取代苯的二元液固平衡相图研究

黑恩成 刘国杰*

(华东理工大学化学系, 上海 200237)

摘 要

用热分析法仔细地测定了邻、对位氯甲苯和邻、对位硝基氯苯两个系统在不同组成时的步冷曲线, 并进行了结晶试验, 从而确认它们都属于简单的低共熔型相图, 而不是一个有最低凝固点的完全互溶固溶体相图。文中还根据这类异构物的物理和热力学特性, 解释了实验观察到的相图特征。

关键词 二取代苯、相图、热分析

很多邻位与对位二取代苯系统的二元液固平衡数据已有报道, 并已收集在文献[1]中。可以发现, 它们的液固平衡相图, 几乎无例外地属于简单低共熔型。这就是说, 邻位与对位二取代苯异构物在液相中是完全互溶的, 而在固相中却是完全不互溶的。可是, 胡彦^[2]在用热分析法复测邻位与对位氯甲苯系统时, 得到了不同的结果, 并以分级结晶分离和 X 射线物相分析等为旁证, 确认这个二元系统是一个具有最低凝固点的完全互溶固溶体相图。对于邻位与对位硝基氯苯和邻位与对位硝基甲苯系统, 他的实验亦得到了相同的结果¹⁾。据此, 他得出了这样的推论: “类质同晶现象是自然界的一个普遍规律, 凡属分子性质相似, 半径差不超过 15% 的两个化合物, 若其具有同晶形的晶体结构, 其液态混合物发生相变, 析出的固态物必然是同晶混合物, 即固溶体。”显而易见, 如果这些实验和推论正确的话, 必将引起人们对这类二元系统的许多现有液固平衡相图的疑虑。事实上, 文献[2]的作者正是这样认为的。鉴于文献中的这一截然不同的看法, 本文用热分析法仔细地检验和复测了邻位与对位氯甲苯和邻位与对位硝基氯苯两个二取代苯系统的步冷曲线, 并据此获得了这两个系统的二元液固平衡相图。为了验证所得结果的正确和可靠, 我们还对邻位与对位氯甲苯系统作了有效的结晶试验, 用色谱分析检验了结晶产物的组成。结论是十分明确的, 文献[2]的测定方法和结果以及据此得出的推论是值得商榷的。对于这类二元系统的液固平衡相图为什么是简单的低共熔型, 本文提

1993-05-10 收稿, 1993-12-27 收修改稿。

* 李建军曾参加了本研究的部分工作。

1) 胡彦, 芳核二取代物之间的类质同晶现象——文献固液相图测定中的失误, 第五届全国溶液化学、热力学、热化学、热分析论文报告会摘要集, 成都, 1990, B-35。

出了解释和看法。

1 装置与测定

1.1 试剂

对氯甲苯和邻氯甲苯为纯度 99.99% 的色谱分析标准样品;对硝基氯苯和邻硝基氯苯均为上海试剂厂生产的化学纯试剂,分别进行三次重结晶提纯后,经中国上海测试中心液相色谱分析均不含杂质峰;乙腈为中国科学院脑研究所产的光谱纯试剂;丙酮为上海试剂一厂的分析纯试剂,再经过高效精馏柱切割提纯;水为实验室重蒸馏水。

1.2 装置和仪器

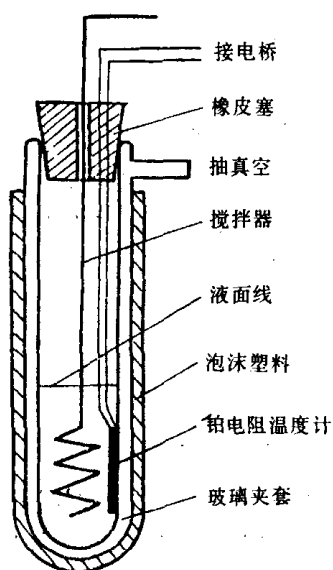


图 1 自制热分析仪

自制热分析仪如图 1 所示。它为一个带夹套的玻璃试管。其内管长约 12cm, 直径约 2.5 cm, 内管壁置有铂电阻温度计, 管内有一弹簧搅拌器。夹套可以抽成真空, 夹套外为泡沫塑料层。将图 1 装置置于适当尺寸的玻璃套管内, 即可插入冷源进行步冷曲线测定, 冷源为液氮。温度由 WZB 铂电阻温度计 ($R_0 = 46 \pm 0.2 \Omega$) 测定; 电阻由经过校准的 QJ19 型单双臂电桥 (0.05 级) 测定; 检流计为 ZH-2B 直流检流计, 其最小分度为 $2.25 \times 10^{-9} \text{A}$; 时间用秒表测定。

1.3 铂电阻温度计标定

在标准气压下, 分别在丙酮、乙腈和水的凝固点 T_f 下测定了铂电阻温度计的电阻值 R , 以及它在室温水中的电阻值。标定结果如表 1 所示。据此四点建立了铂电阻温度计的工作曲线。表 1 中丙酮和乙腈的凝固点数据取自文献 [3]。室温下水的温度用 0.1°C 刻度的精密水银温度计 (经温度校正) 测定。

表 1 铂电阻温度计标定数据

物 质	丙 酮	乙 腈	水	水
$T_f(\text{K})$	178.45	227.45	273.15	(室温 303.85)
$R(\Omega)$	28.07	37.92	46.08	51.74

1.4 步冷曲线测定

用分析天平将邻位和对位氯甲苯配制成一定组成的样品装入图 1 所示的热分析仪的内管。将夹套抽成真空后置于液氮中。在不断搅拌的条件下, 使样品在约为 $0.2\text{--}0.4 \text{K/min}$ 的速率下降温, 并每隔 20s 记录一次电阻值, 据此, 即可绘得样品的步冷曲线。

邻位和对位硝基氯苯系统的步冷曲线测定方法和步骤同上, 所不同的是将装有样品的热分析仪和玻璃套管置于加盐的冰浴中, 因为这个系统的两个纯组分的凝固点以及混合物的共熔温度均高于 0°C 。

2 实验结果

2.1 邻位与对位氯甲苯系统

图 2 和图 3 是实验测得的两个纯组分的步冷曲线。图 4 中 1—4 为对氯甲苯摩尔分数 $x(\text{B})$ 分别为 0.1404, 0.2070, 0.3997, 0.4764 的 4 个混合物的步冷曲线。由图 4 可见, 在这些混合物

的步冷曲线上, 不仅有一个转折点, 而且还有一个明显的水平段. 这些转折点所对应的温度

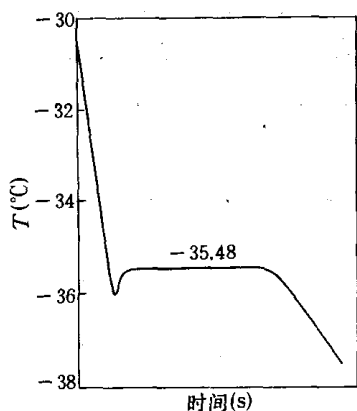


图 2 纯邻位氯甲苯的步冷曲线

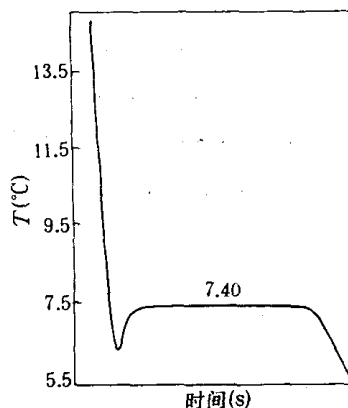


图 3 纯对位氯甲苯的步冷曲线

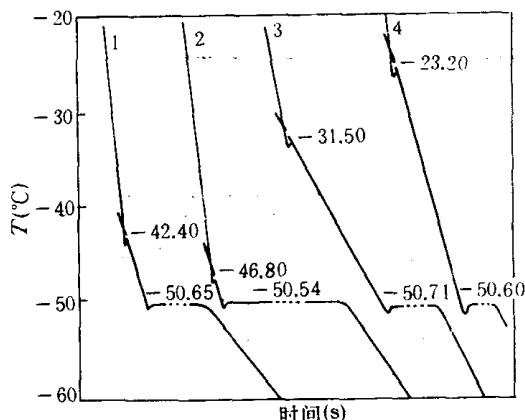


图 4 邻、对位氯甲苯混合物的步冷曲线

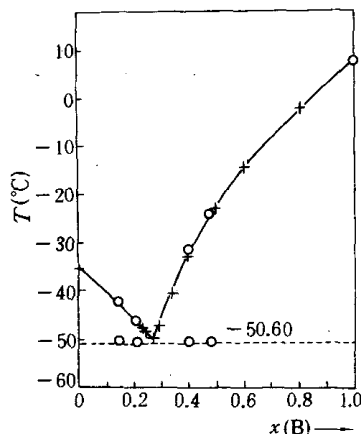


图 5 邻、对位氯甲苯的液固平衡相图

+ 为 Wahl 测定值, O 为本工作测定值

表 2 步冷曲线的折点温度

$x(B)$	$t_1(^{\circ}C)$	$t_2(^{\circ}C)$
0.0000		-35.48
0.1404	-42.40	-50.65
0.2070	-46.80	-50.54
0.3997	-31.50	-50.71
0.4764	-23.20	-50.60
1.0000		7.40

各不相同, 但四条步冷曲线的水平段所对应的温度基本一致, 平均为 $-50.60^{\circ}C$. 表 2 列出了实验得到的该系统在不同组成下的转折点温度 t_1 和水平段温度 t_2 . 这些数据与 Wahl 等人^[4] 测得的结果基本一致. 图 5 是按表 2 数据绘得的邻氯甲苯与对氯甲苯的液固平衡相图. 图中亦标出了 Wahl 等人测得的数据. 可以看到, 本工作与 Wahl 等人所得结果很相吻合. Wahl 等只给出了步冷曲线的转折点温度(即系

统的凝固点曲线或溶解度曲线), 而没有给出步冷曲线水平段对应的温度(共熔温度). 本工作则给出了四个不同组成混合物的步冷曲线的完整信息. 不难看出, 这两个异构物构成了简单的低共熔型液固平衡相图, 而不像文献[2]所述, 是一个具有最低凝固点的完全互溶固溶体相图.

2.2 邻位与对位硝基氯苯系统

图 6 是邻位与对位硝基氯苯系统在不同组成时实验测得的步冷曲线, 除了两个纯组分外, 所得步冷曲线都有一个转折点和一个明显的水平段. 它们所对应的组成 $x(B)$ 及凝固点

t_1 和共熔温度 t_2 列在表 3 中. 图 7 则是根据表 3 所列数据作得的邻位与对位硝基氯苯的二元液固相图(黑点和实线). 为与文献发表的结果相比较, 图 7 中亦画出了 Kohman^[5] 测得的凝固点曲线(圈和虚线). 可见, 除了本工作测得的共熔温度略高外, 所得结果是基本一致的. 不难明白, 这两个异构物亦构成了简单的低共熔型液固平衡相图, 而不像前面注脚 1) 所述的那样, 是一个具有最低凝固点的完全互溶固溶体相图.

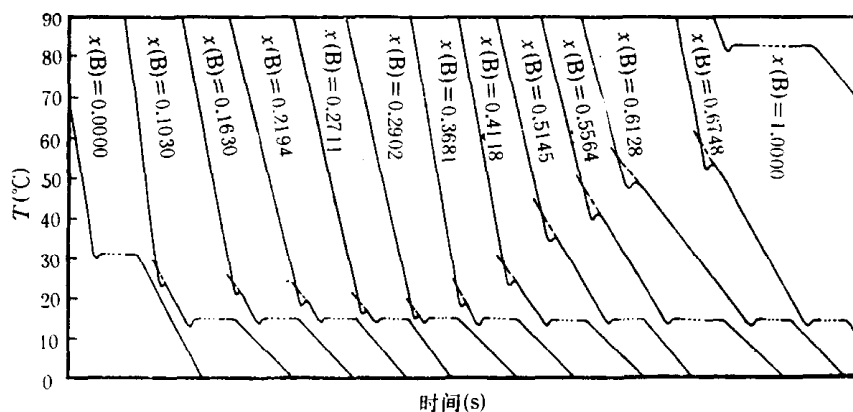


图 6 邻、对位硝基氯苯二元系的步冷曲线

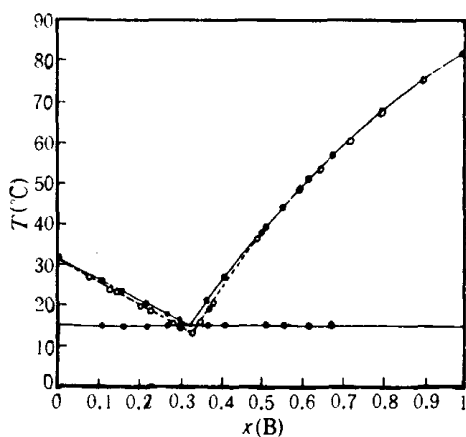


图 7 邻、对位硝基氯苯的液固平衡相图

● 为本工作测定值, ○ 为 Kohman 测定值

表 3 步冷曲线的折点温度

$x(B)$	$t_1(^{\circ}C)$	$t_2(^{\circ}C)$
0.0000		31.30
0.1030	27.10	15.00
0.1630	24.20	15.00
0.2194	21.00	15.00
0.2711	18.50	15.00
0.2902	17.10	15.00
0.3681	21.20	15.00
0.4118	27.20	15.00
0.5145	39.50	15.00
0.5564	44.90	15.00
0.6128	51.10	15.00
0.6748	56.60	15.00
1.0000		82.50

2.3 结晶试验

为了证明本文所得结果的可靠性, 我们进一步对邻位与对位氯甲苯系统进行了结晶试验. 将对位含量 $x(B) = 0.7272$ 的混合氯甲苯冷却到零下 $20.48^{\circ}C$, 当系统达平衡时, 便会析出结晶. 这时的系统按照文献 [2] 得到的相图 (文献 [2] 中的图 1), 应是对氯甲苯含量 $x(B) = 0.7272$ 的固溶体. 而按本文得到的相图 (图 5), 应处在液固平衡状态, 此时的结晶应是 $x(B) = 1.0000$ 的纯对氯甲苯. 本试验将 $-20.48^{\circ}C$ 下的平衡系统, 经抽滤除去残余液而得到晶体. 结晶和抽滤都在一个装有冰和氯化钠的广口保温瓶中进行. 晶体的组成由日本岛津 GC-9A 型气相色谱仪分析. 色谱柱为 M103 混合液相柱 ($2m \times 3mm$), 柱温 $105^{\circ}C$, 气化室温度为 $200^{\circ}C$, 检测器为 FID $200^{\circ}C$.

图 8 是色谱分析的结果, 其中图 8(a) 为纯组分对氯甲苯的色谱图。由于我们用来做结晶试验的邻位和对位氯甲苯分别为上海试剂三厂和上海化学试剂总厂产的化学纯试剂, 故分别将它们两次经高效精馏柱切割提纯, 其中对氯甲苯又经两次重结晶提纯。如此得到的纯组分对氯甲苯的色谱分析结果为对位含量 99.66%, 邻位和其它杂质含量为 0.34%。图 8(b) 为结晶前样品的色谱图, 其样品是一个邻位和对位氯甲苯的混合物, 色谱分析结果为对位含量 72.72%、邻位含量 27.19%、其它杂质含量 0.09%。图 8(c) 则为结晶后经抽滤获得的晶体的色谱图。可以看到, 与图 8(b) 明显不同, 其中邻位氯甲苯的谱峰基本消失。色谱分析结果为对位含量 99.24%、邻位和其它杂质含量 0.76%。与图 8(a) 相比, 邻位和其它杂质的含量增加了 0.42%。很明显, 这是由于吸附在对位氯甲苯晶体表面上的母液很难用抽滤的方法除尽所致。由此可见, 最终的晶体相是对氯甲苯, 而不是邻位和对位氯甲苯的固溶体。故可得出结论, 本文所得相图是可靠的。

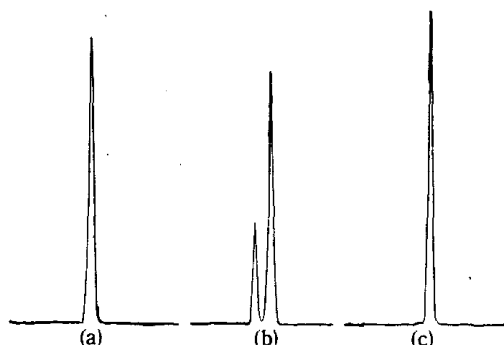


图 8 邻位与对位氯甲苯系统结晶试验的色谱分析结果

(a) 纯对氯甲苯色谱图, (b) 结晶前混合物色谱图, (c) 结晶后晶体组成的色谱图

3 讨 论

本工作测得结果与文献[2]不同, 其关键在于我们测出了混合物步冷曲线中的共熔温度, 而文献[2]没有测得。这里应特别指出, 有机物系统的步冷曲线测定, 不同于金属混合物。这是由于前者的导热性能远不如后者。故要测得步冷曲线中的共熔温度, 必须及时将冷却过程中首先析出的某组分的晶体, 从铂电阻温度计的表面去除, 否则便难以测得共熔温度。因此, 在测定步冷曲线时对系统不断进行搅拌是十分重要的。即使如此, 亦不是任何组成的系统都能测得共熔温度。在组成 $x(B)$ 接近于 0 和 1 的两端, 由于转折点温度后, 邻位或对位氯甲苯大量晶体析出, 以致搅拌亦难以将它们从铂电阻温度计的表面及时去除, 这时便有可能得不到共熔温度。此外, 本系统的步冷曲线必须在低于 0°C 的条件下测定, 这时空气中的水蒸气将对系统步冷曲线的测定产生干扰。由于低温下水蒸气将凝结成水和冰, 它不仅会污染被测样品, 而且在图 1 的夹套中凝结下来, 影响铂电阻温度计的正常测定。故冷却过程中, 样品必须注意密封, 夹套必须抽成真空。只有这样才能取得准确的测定结果。在胡彦的研究工作中, 没有测得步冷曲线中的共熔温度, 也许与上述两个原因有关。

至于邻位与对位二取代苯异构物的二元液固平衡相图, 为什么是简单的低共熔型相图, 而不是固溶体相图。集中于一点, 就是它们的固相为什么不能够互溶? 显然, 这应归因于两个组分有着不同的分子结构。在固体物理学中^[9], 普遍地认为金属形成固溶体有两个最为重要的因素, 即原子的大小和正负电性, 只有这两个因素均很接近的金属才有可能以任意比例互溶。倘若这个规律对于分子晶体亦适用的话, 那么邻位与对位二取代苯固相不能互溶的重要原因, 也许在于两个取代基的不同相对位置, 致使分子中电荷分布发生了很大的差异。表 4 列出了邻位和对位硝基氯苯的某些物理性质。由表可见, 两种异构体的偶极矩确有很大差异。

这种差异在其它邻位与对位二取代苯中亦同样明显存在。

表 4 邻位和对位硝基氯苯的若干物理性质

硝基氯苯异构体	熔点 (°C)	密度 (g · cm ⁻³)	偶极矩 (D*) ^{a)}	结晶形状
邻硝基氯苯	32—33	1.348 (室温)	4.64	针状
对硝基氯苯	82—84	1.520 (室温)	2.83	片状

a) $1 D = 3.33564 \times 10^{-30} \text{c} \cdot \text{m}$.

表 4 还列出了邻位和对位硝基氯苯的若干固体性质, 如它们的熔点. 固体密度和结晶形状. 可见, 结构的不同使它们的一系列固体性质也产生了差异. 此外, Martin 等人^[7] 曾对 84 种二取代苯 (包括邻位、间位和对位异构物) 的熔化过程热力学进行了研究, 发现虽它们的熔点明显不同, 但它们的熔化熵基本上是一个常数. 据此, 根据热力学关系不难得知, 邻位与对位二取代苯的熔化热和熔化能是不同的. 这就是说, 它们的晶格能或结合能亦不相同, 这些都导致它们的固相不能互溶. 胡彦提出的“类质同晶规律”实质上只考虑了分子的大小和组成对互溶的有利影响, 而完全忽视了结构不同所产生的不利因素.

参 考 文 献

- [1] Timmermans, J., *Physico-Chemical Constants of Binary System*, Vol. 1, 2, Interscience Publishers Inc., New York, 1959.
- [2] 胡 彦, 中国科学, B 辑, 1989, (8): 798.
- [3] Stephenson, R. M., Malanowski, S., *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier Science Publishing Co. Inc., New York, 1987.
- [4] Wahl, A., Normand, G., Vermeulen, G., *Compt. Rend.*, 1922, 174: 946.
- [5] Kohman, G. T., *J. Phys. Chem.*, 1925, 25: 1048.
- [6] 黄 昆, 固体物理学, 人民教育出版社, 北京, 1966.
- [7] Martin, E., Yalkowsky, S. H., Wells, J. E., *J. Pharm. Sci.*, 1979, 68: 565.