

Z Katedry Mineralogii i Krystalografii Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: doc. dr Tadeusz Penkala




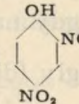

Tadeusz PENKALA

Wpływ wielkości cząsteczek na zdolność zastępowania się w sieci
krystalicznej tej samej pary atomów lub rodników

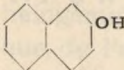
Влияние величины частиц на способность к замещению
в кристаллической решетке этой же самой пары атомов
или радикалов




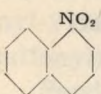
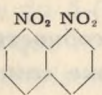
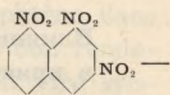
Über den Einfluss der Molekülgröße auf Kristallgitteraustauschvermögen
desselben Atom- oder Radikalpaar





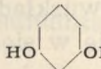
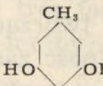
Według W. Świątosławskiego* — im większe są cząsteczki substancji organicznych tworzących układ dwuskładnikowy, tym łatwiej zachodzi diadochia (zdolność zastępowania się w sieci krystalicznej) atomów lub rodników związanych z jednakowym rdzeniem i tym większe jest prawdopodobieństwo powstania roztworów stałych ciągłych (bez luki mieszalności). Za istnieniem tej prawidłowości przemawiają liczne fakty doświadczalne.




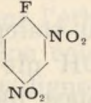
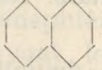
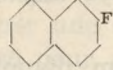
Benzen  i fenol  dają układ eutektyczny doskonały — obok siebie krystalizują czyste składniki, nie tworząc roztworu stałego. W tym przypadku atomy wodoru H i grupa hydroksylowa OH nie wykazują diadochii, gdyż cząsteczki układu są zbyt małe. Natomiast układ utworzony przez m-dwunitrobenzen  i 2,4-dwunitrofenol  stanowi roztwór stały z luką mieszalności, a naftalen  i β-naftol






* Wiadomość ustna nie opublikowana.

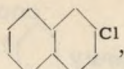
 tworzą roztwór stały ciągły. W serii trzech przytoczonych układów widoczne jest stopniowe przejście od układu eutektycznego doskonałego poprzez układ z roztworami stałymi z luką mieszalności do układu z roztworem stałym ciągłym. Procentowa różnica objętości zastępujących się cząsteczek jest w przypadku układu naftalen - β -naftol najmniejsza i z tego względu najłatwiej powstaje roztwór stały.

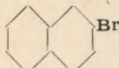
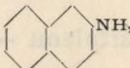
Podobnie benzen  i nitrobenzen  tworzą eutektyk doskonały (diadochia H — NO₂ nie zachodzi), naftalen  i α -nitronaftalen  zaś roztwór stały z luką mieszalności, a największe cząsteczki 1,8-dwunitronaftalenu  i 1,3,8-trójnitronaftalenu  — roztwór stały ciągły.

Podobnie benzen  i toluen  dają układ eutektyczny doskonały, fenol  i o-krezol  zaś roztwór stały z luką mieszalności, natomiast rezorcyna  i orcyna  wykazują doskonałą mieszalność (diadochia H i grupy metylowej CH₃).


Benzen  z fluorobenzenem, acetanilid  NHCOCH₃ z p-fluoroacetanilidem oraz 2,4-dwunitrobenzen  z 2,4-dwinitrofluorobenzenem  tworzą parami roztwory stałe z luką mieszalności, podczas gdy naftalen  z β -fluoronaftalenem  — roztwór stały ciągły (diadochia H — F).


Benzen  z chlorobenzenem  Cl, bromobenzenem  Br i aniliną  NH₂ tworzy eutektyki doskonałe, podczas gdy naftalen  z ana-


logicznymi β - pochodnymi: chloronaftalenem Cl, bromonaftalenem


Br i naftyloaminą NH₂ — roztwory stałe ciągle lub z luką



mieszalności. Niektóre jednopodstawione pochodne benzenu dają parami układy eutektyczne doskonałe lub roztwory stałe z luką mieszalności, natomiast analogiczne pochodne związków o cząsteczkach większych od



benzenu — roztwory stałe ciągle. Na przykład: nitrobenzen  i nitro-



zobenzen  tworzą eutektyk doskonały (w cząsteczkach małych dia-



dochia grup NO₂ — NO nie zachodzi), p-nitroanilina  i p-nitrozoani-

lina  — roztwór stały z luką mieszalności, a największe cząsteczki

p-nitrojednoetyloaniliny  i p-nitrojednoetyloaniliny  — roztwór



stały ciągły. Fluorobenzen  i chlorobenzen  jak również flu-



orobenzen  i bromobenzen  dają parami roztwory stałe z luką

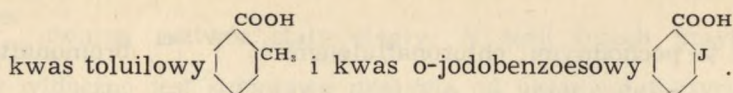
mieszalności, podczas gdy analogiczne β - pochodne naftalenu — roztwory stałe ciągle (diadochia F-Cl, F-Br). Fluorobenzen  i jodobenzen  J

tworzą eutektyk doskonały, natomiast analogiczne β - pochodne naftalenu — roztwór stały ciągły (diadochia F-J).

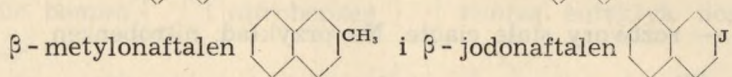
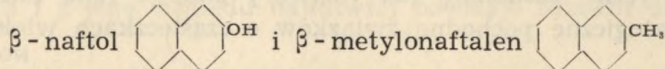
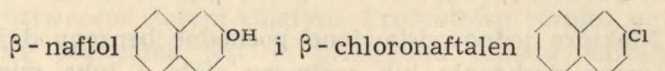
Podobnie niektóre jednopodstawione pochodne kwasu benzoowego tworzą ze sobą lub z kwasem benzoowym dwuskładnikowe układy eutektyczne, podczas gdy analogiczne β -pochodne naftalenu dają wzajemnie lub z naftaleniem roztwory stałe ciągle lub z luką mieszalności. Na przykład eutektyki doskonałe tworzą:


kwas salicylowy  i kwas o-chlorobenzoowy  ,


kwas salicylowy  i kwas toluiłowy  ,





Natomiast analogiczne β -pochodne naftalenu — roztwory stałe:

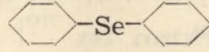
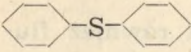


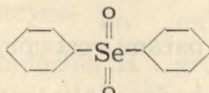
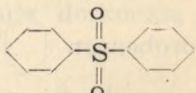
Podobnie kwas benzoowy  tworzy dwuskładnikowe układy eute-

ktyczne doskonale z kwasem salicylowym , kwasem o-chloroben-

zoesowym  i z kwasem o-bromobenzoesowym  natomiast naf-



talen z β -naftolem, β -chloronaftalenem i z β -bromonaftalenem daje roztwory stałe (diadochia H — OH, H — Cl, H — Br).

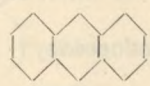
Selenek dwufenyłowy  z siarczkiem dwufenyłowym  tworzą roztwór stały z luką mieszalności, podczas gdy selenon

dwufenyłowy  z sulfonem dwufenyłowym 

(nieco większe cząsteczki) — roztwór stały bez luki mieszalności (diadochia Se — S).

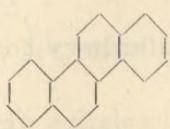
Skłonność do tworzenia roztworów stałych jest większa w związkach pierścieniowych niż w łańcuchowych. Duże cząsteczki, różniące się nawet obecnością dodatkowego pierścienia sześciocząłowego, mogą się zastępować w sieci krystalicznej, dając roztwory stałe. Na przykład benzen

 z naftalenem  tworzą eutektyk doskonały, podczas gdy układy składające się z

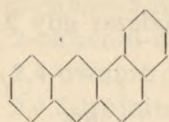


antracenu

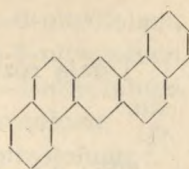
i





chryzenu,


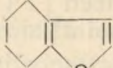




benzantracenu




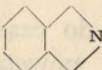
i dwubenzantracenu

dają roztwory stałe z luką mieszalności. Substancje o małych cząsteczkach, jak benzen  i furan , tworzą układ eutektyczny doskona-

ły, podczas gdy naftalen  z kumaronem  (większe cząste-

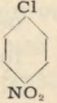
czki) — roztwór stały. Podobnie benzen  z pirydyną  dają roz-


twór stały z bardzo dużą luką mieszalności, a naftalen  z izochi-

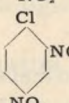
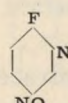
noliną  — roztwór stały ciągły bez luki mieszalności.



W węglowodorach parafinowych przy dużej różnicy długości łańcuchów powstaje typ eutektyczny układu. Według Krawczenki [1, 2, 3] przy różnicy długości łańcuchów, wynoszącej mniej niż 13—15%, tworzą się roztwory stałe (diadochia grup $-\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n -$). Niższe parafiny, jak np. $\text{C}_7\text{H}_{16} - \text{C}_8\text{H}_{18}$, $\text{C}_8\text{H}_{18} - \text{C}_9\text{H}_{20}$, $\text{C}_8\text{H}_{18} - \text{C}_{10}\text{H}_{22}$ dają eutektyki doskonałe lub eutektyki roztworów stałych (roztwory stałe z luką mieszalności), gdyż różnice procentowe długości łańcuchów nawet sąsiadujących homologów są dość znaczne. Doświadczalnie zostało stwierdzone [4, 5], że dopiero wyższe parafiny mogą tworzyć z najbliższymi sobie homologami roztwory stałe o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników. Na przykład heksadekan $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, heptadekan $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ i oktadekan $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ tworzą ze sobą parami roztwory stałe ciągłe. W układzie utworzonym przez bardzo duże cząsteczki $\text{C}_{30}\text{H}_{62} - \text{C}_{36}\text{H}_{74}$ powstaje roztwór stały nawet w przypadku, gdy łańcuchy różnią się długością o kilka atomów węgla.

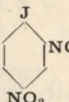
We wszystkich dotychczas rozpatrzonych przykładach widoczny jest dodatni wpływ wielkości cząsteczek na diadochię tej samej pary atomów lub grup atomów. Wyjątki od tej reguły istnieją, lecz są bardzo nieliczne. Zdarzają się szczególnie w układach dwuskładnikowych utworzonych

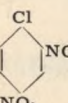
przez związki nitrowe. Na przykład p-chloronitrobenzen  i p-fluo-



ronitrobenzen  dają roztwór stały ciągły, podczas gdy 2,4-dwunitro-


chlorobenzen  i 2,4-dwunitrofluorobenzen  — roztwór stały z luką mieszalności (gorsza mieszalność, mimo że cząsteczki są większe),


Podobnie jodobenzen  i chlorobenzen  tworzą roztwór stały ciągły.

podczas gdy 2,4-dwunitrojodobenzen  i 2,4-dwunitrochlorobenzen

 — roztwór stały z luką mieszalności.

Zauważono również, że dodanie łańcuchów bocznych do cząsteczek związków aromatycznych nie zawsze zwiększa zdolność powstawania roztworów stałych. Na przykład jodobenzen  i chlorobenzen  two-

rzą roztwór stały ciągły, podczas gdy jodek fenacylu  i chlo-

rek fenacylu  — roztwór stały z luką mieszalności. Już

Pirsch [6] wskazał, że forma zbliżona do kuli cząsteczek obydwóch składników (nieobecność łańcuchów bocznych) sprzyja powstaniu roztworów stałych, nawet w przypadku dość znacznych różnic objętości.

Zauważono jeszcze jedną prawidłowość dotyczącą wpływu wielkości cząsteczek na diadochę atomów lub rodników. O ile cząsteczki są małe, to ortopochodne i analogiczne meta- lub parapochodne tego samego związku dają dwuskładnikowe układy eutektyczne. Natomiast gdy cząsteczki są dostatecznie duże, to analogiczne pochodne, różniące się miejscem podstawienia, mogą tworzyć dwuskładnikowe roztwory stałe. Na przykład układy eutektyczne dają następujące pary substancji o niezbyt dużych cząsteczkach:

- o-dwunitrobenzen i m-dwunitrobenzen,
- o-nitrotoluen i m-nitrotoluen,
- o-nitrotoluen i p-nitrotoluen,
- m-nitrotoluen i p-nitrotoluen,
- 4-chloro-2-nitrotoluen i 4-chloro-3-nitrotoluen,

3-chloro-4-nitrotoluen i 3-chloro-6-nitrotoluen,
2-chloro-5-nitrotoluen i 2-chloro-6-nitrotoluen,
2-chloro-6-nitrotoluen i 2-chloro-4-nitrotoluen,
2,4-dwunitrotoluen i 2,6-dwunitrotoluen,
2,4,5-trójnitrotoluen i 2,4,6-trójnitrotoluen,

Natomiast pochodne nitrowe naftalenu (większa cząsteczka w porównaniu z benzenem i toluenem), różniące się miejscem podstawienia, tworzą ze sobą roztwory stałe, wykazując w stanie stałym skupienia dobrą mieszalność. Na przykład:

1,5-dwunitronaftalen i 1,8-dwunitronaftalen,
1,3,5-trójnitronaftalen i 1,2,3-trójnitronaftalen,
1,3,8-trójnitronaftalen i 1,2,5-trójnitronaftalen,
1,4,5-trójnitronaftalen i 1,2,5-trójnitronaftalen,
1,4,5-trójnitronaftalen i 1,3,5-trójnitronaftalen,
1,4,5-trójnitronaftalen i 1,3,8-trójnitronaftalen.

PIŚMIENNICTWO

1. Krawczenko B. M.: Acta Physicochimica USRR **21**, 335 (1946).
2. Krawczenko B. M.: Ž. Prikl. Chim., **22**, 491 (1949).
3. Krawczenko B. M.: Ž. Prikl. Chim., **23**, 288 (1950).
4. Carey P. C., Smith J. C.: J. Chem. Soc., London, 1348 (193).
5. Smith J. C.: J. Chem. Soc., London, 737 (1932).
6. Pirsch J.: Ber., **69**, 1323 (1936).

РЕЗЮМЕ

В работе с помощью ряда примеров доказано, что способность двухкомпонентной системы, образованной из органических веществ, имеющих молекулярную кристаллическую решетку, в твердых растворах заменять связанные одинаковыми корнями атомы или радикалы находится в прямо пропорциональной зависимости от величины частиц соединений этой системы.

ZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit wurde in einer Reihe von Beispielen bewiesen, dass in binären Systemen von organischen Substanzen, welche molekulare Kristallgitter bilden, das Austauschvermögen in Festlösungen von Atomen der Radikalen, die mit demselben Kern verbunden sind, um so grösser ist, je grösser die Moleküle der Verbindungen sind, die das System bilden.

