

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

Tadeusz PENKALA

**Z badań nad eutektykami i roztworami stałymi
związków organicznych**

**К вопросу об эвтектиках и твердых растворах органических
соединений**

**Zu Untersuchungen über Eutektika und festen Lösungen
organischer Verbindungen**

1. Reguły dotyczące tworzenia się roztworów
stałych związków organicznych

W przypadku układów dwuskładnikowych utworzonych przez związki organiczne można znaleźć pewne reguły, dotyczące możliwości tworzenia się roztworów stałych.

Już w r. 1894 G. Ciamician (1) zauważył wpływ budowy cząsteczek organicznych substancji na zdolność tworzenia roztworów stałych.

F. W. Küster (2) dał szereg przykładów związków organicznych, dających roztwory stałe.

G. Bruni (3) wskazał na regułę, w myśl której związki nasycone alifatyczne mają większą skłonność do tworzenia roztworów stałych z odpowiednimi nienasyconymi związkami trans, a mniejszą z cis. H. G. Grimm (4) uszeregował substancje według tak zwanego „prawa przesunięcia” i wykazał, że grupy poszczególne mogą się podstawiać, np.: OH przez NH_2 , Cl przez CH_3 , —N=N— przez $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ itp.

J. Pirsch (5) wykazał, że forma zbliżona do kuli cząsteczek obydwóch składników sprzyja powstawaniu roztworów stałych nawet w przypadku, gdy cząsteczki dość znacznie różnią się objętością.

Ze względu na dużą różnorodność związków organicznych pod względem budowy cząsteczek istnieje szereg reguł dotyczących poszczególnych grup związków:

Reguła I. — Skłonność do tworzenia roztworów stałych jest większa w związkach pierścieniowych, niż w łańcuchowych (3).

Reguła II. — Węglowodory cykliczne o tej samej liczbie pierścieni tworzą na ogół roztwory stałe (3). Przykładem są następujące układy: benzen — cyklopentadien, naftalen — inden, fenantren — antracen.

Reguła III. — Węglowodory cykliczne tworzą na ogół roztwory stałe, ciągle lub z luką mieszalności ze związkami heterocyklicznymi o tej samej liczbie pierścieni (3). Przykładem są układy: benzen — tiofen, benzen — pirol, benzen — pirydyna (duża luka mieszalności), naftalen — kumaron, naftalen — indol, naftalen — chinolina, fenantren — karbazol.

W przypadku, gdy do pierścienia wchodzi więcej niż jeden atom azotu, to związki te z karbocyklicznymi nie tworzą już roztworów stałych (3). Np. układy eutektyczne tworzą: naftalen i chinoksalina, naftalen i chinazolina.

Reguła IV. — Analogiczne pochodne związków dających roztwory stałe tworzą często między sobą roztwory stałe (3). Np. roztwory stałe tworzą: benzen — tiofen, benzen — pirol oraz ich pochodne p-ksylen i α , α -dwumetylotiofen, p-ksylen i α , α -dwumetylopirol.

Reguła V. — Podstawienie wodoru grupą hydroksylową OH lub aminową NH_2 stwarza prawdopodobieństwo powstawania roztworów stałych tych substancji z substancją wyjściową (4). Roztwory stałe tworzą np.: naftalen i β -naftol, naftalen i β -naftyloamina. Natomiast benzen z fenolem tworzy eutektyk.

Reguła VI. — Pochodne chlorowe związków organicznych i analogiczne pochodne bromowe tworzą roztwory stałe (4). Np.: kwas ortobromobenzoowy i kwas orto-chlorobenzoowy, meta-chloronitrobenzen i meta-bromonitrobenzen, kwas chlorobursztynowy i kwas bromobursztynowy tworzą parami roztwory stałe.

Co do zastępowania się chloru i bromu nie ma żadnych wyjątków — zastępują się we wszystkich związkach organicznych wówczas, gdy mają analogiczne położenie w cząsteczce. Natomiast orto pochodne z meta lub para pochodnymi nawet tego samego chlorowca tworzą eutektyki (6, 7), np.:

kwas orto-chlorobenzoowy i kwas meta-chlorobenzoowy,
kwas orto-chlorobenzoowy i kwas para-chlorobenzoowy,
kwas meta-chlorobenzoowy i kwas para-chlorobenzoowy.

Analogicznie

kwas orto-bromobenzoowy i kwas meta-bromobenzoowy,
kwas orto-bromobenzoowy i kwas para-bromobenzoowy,
kwas meta-bromobenzoowy i kwas para-bromobenzoowy tworzą eutektyki.

Podobnie

kwas orto-bromobenzoesowy i kwas meta-chlorobenzoesowy,
 kwas meta-bromobenzoesowy i kwas para-chlorobenzoesowy,
 kwas para-bromobenzoesowy i kwas meta-chlorobenzoesowy
 tworzą eutektyki.

Reguła VII. — Analogiczne pochodne bromowe i jodowe, jak również jodowe i chlorowe, tworzą ze sobą roztwory stałe, ale zdolność mieszania się jest już nieco mniejsza, niż w przypadku zastępowania się pochodnych bromowych z chlorowymi (4). Roztwory stałe tworzą np.: p-dwubromobenzen i p-dwujodobenzen, p-dwubromobenzen i p-bromojodobenzen, m-bromonitrobenzen i m-jodonitrobenzen, bromobenzen i jodobenzen, p-dwubromobenzen i p-dwujodobenzen, chlorobenzen i jodobenzen, p-dwuchlorobenzen i p-chlorojodobenzen, p-chlorojodobenzen i p-dwujodobenzen, m-chloronitrobenzen i m-jodonitrobenzen.

Reguła VIII. — Pochodne fluorowe różnią się znacznie krystalochemicznie od pochodnych chlorowych, bromowych, jodowych i mają dużo mniejszą zdolność do tworzenia z nimi roztworów stałych. Najczęściej tworzą z nimi eutektyki doskonałe lub eutektyki roztworów stałych z ograniczoną wzajemną rozpuszczalnością (8, 9). Eutektyki roztworów stałych tworzą np.: fluorobenzen i chlorobenzen, fluorobenzen i bromobenzen, fluorobenzen i jodobenzen (rys. 2). Eutektyki doskonałe tworzą: p-fluorotoluen i p-chlorotoluen, α -fluoronaftalen i α -chloronaftalen, α -fluoronaftalen i α -bromonaftalen. Natomiast ciekawe jest to, że β -fluoro- i β -chloronaftaleny, jak również β -fluoro i β -bromonaftaleny tworzą parami roztwory stałe bez luki mieszalności.

Reguła IX. — Według poglądu W. Świętosławskiego im większe są cząsteczki, tym łatwiej zachodzi podstawienie jednego atomu drugim, gdyż procentowa zmiana objętości cząsteczki jest stosunkowo mniejsza (10). Za istnieniem tej prawidłowości przemawia fakt, że benzen ze swymi pochodnymi tworzy na ogół eutektyki. Przykładami są układy: benzen i chlorobenzen, benzen i jodobenzen, benzen i fluorobenzen, benzen i fenol. Natomiast naftalen z analogicznymi swymi β pochodnymi tworzy roztwory stałe. Fluorobenzen i chlorobenzen tworzą eutektyk, podczas gdy analogiczne metapochodne aniliny tworzą ze sobą roztwory stałe. Podobnie nitrobenzen i nitrozobenzen dają eutektyk doskonały, podczas gdy analogiczne pochodne aniliny tworzą roztwór stały z luką mieszalności, a etylnitroanilina i etylnitrozoanilina jak również propylnitroanilina i propylnitrozoanilina tworzą parami roztwory stałe bez luki mieszalności. P-azoanizol tworzy z p-azoksyanizolem eutektyk, podczas gdy p-azofenetol z para-azoksyfenetolem tworzą roztwór stały.

Reguła X. — W wielu przypadkach zauważono, że zdolność tworzenia roztworów stałych zmienia się wraz ze zmianą miejsca podstawienia grupy zastępującej wodór. Np.: orto- i meta-fluorotolueny tworzą z toluenem roztwory stałe, podczas gdy para-fluorotoluen tworzy z toluenem eutektyk. Naftalen i jego β -pochodne — naftol, naftyloamina i bromonaftalen — tworzą roztwory stałe. Natomiast naftalen z analogicznymi α -pochodnymi tworzy eutektyki. Charakterystyczne jest to, że β -naftol i α -naftol tworzą ze sobą eutektyk.

Reguła XI. — Znane są przypadki zastępowania się grup: CH_3 i Cl oraz CH_3 i Br (4). Następujące pary substancji tworzą roztwory stałe: p-dwutolyl i p-dwuchlorodwufenyl, p-bromotoluen i p-dwubromobenzen, kwas orto-chlorobenzoesowy i kwas orto-metylobenzoesowy, kwas meta-chlorobenzoesowy i kwas meta-metylobenzoesowy, kwas para-chlorobenzoesowy i kwas para-metylobenzoesowy, kwas orto-chlorobenzoesowy i kwas orto-metylobenzoesowy, kwas meta-chlorobenzoesowy i kwas meta-metylobenzoesowy, kwas para-chlorobenzoesowy i kwas para-metylobenzoesowy, β -chloronaftalen i β -metylonaftalen. Lecz p-ksylen i p-bromotoluen tworzą eutektyk.

Reguła XII. — Atomy chloru mogą być zastępowane przez grupę hydroksylową, lecz przypadki takie są rzadkie, np.: kwas pikrynowy tworzy roztwory stałe z chlorkiem pikrylu, β -naftol z β -chloronaftalenenem.

Reguła XIII. — Szczególnie rzadkie jest zastępowanie grupy OH grupą NH_2 (4) np.: kwas pikrynowy i amid kwasu pikrynowego tworzą roztwory stałe. Najczęściej związki zawierające grupy OH i NH_2 reagują ze sobą tworząc nowy związek, np.: fenol i anilina.

Reguła XIV. — Wodór może być zastąpiony grupą metylową (6). Roztwory stałe tworzą np.: fenol i o-krezol, azobenzen i p-azotoluen, stilben i azotoluen (tu zastępują się również grupy atomów $-\text{CH}=\text{CH}-$ i $-\text{N}=\text{N}-$).

Reguła XV. — Grupa metylowa może być zastąpiona grupą etylową. Roztwory stałe tworzą p-azoanizolofenetol i p-azofenetol.

Reguła XVI. — Pochodne nitrowe i analogiczne pochodne chlorowcowe mogą tworzyć roztwory stałe, np.: kwas o-nitrobenzoesowy tworzy roztwór stały z kwasem o-chlorobenzoesowym.

Reguła XVII. — Pochodne chlorowe i pochodne cyjanowe mogą tworzyć roztwory stałe (3), np.: chlorek etylenu i cyjanek etylenu tworzą roztwory stałe.

Zaobserwowano jeszcze w wielu przypadkach zastępowanie się wzajemnie w roztworach stałych następujących grup (3, 4):

—O—, —S—	kwasy octowy i tiaoctowy,
—O—, —NH—	eter benzylofenylowy i benzylanilina,
—O—, —CH ₂ —	eter benzylofenylowy i dwubenzyl,
—NH—, —CH ₂ —	hydrazobenzen i benzylanilina,
=CH—, =N—	stilben i benzalanilina,
—CH=CH—, —CH ₂ —CH ₂	stilben i dwubenzyl,
—NH—NH—, —N=N—	hydrazobenzen i azobenzen,
—NH—NH—, —CH=N—	hydrazobenzen i benzalanilina,
—NH—NH—, —CH=CH—	hydrazobenzen i stilben,
CH ₂ —NH—, —N=N—	benzylanilina i azobenzen,
—CH ₂ —NH—, —CH=N—	benzylanilina i benzalanilina,
—CH ₂ —NH—, —CH=CH—	benzylanilina i stilben,
—CH ₂ —CH ₂ —, —N=N—	dwubenzyl i azobenzen,
—CH ₂ —CH ₂ —, —CH=N—	dwubenzyl i benzalanilina,
—NH—NH—, —C≡C—	hydrazobenzen i tolan,
—CH ₂ —NH—, —C≡C—	benzylanilina i tolan,
—CH ₂ —CH ₂ —, —C≡C—	dwubenzyl i tolan,
—N=N—, —C≡C—	azobenzen i tolan,
—CH=N—, —C≡C—	benzalanilina i tolan,
—CH=CH—, —C≡C—	stilben i tolan,
—N=N—, —N=N— O	p-azofenetol i p-azoksyfenetol

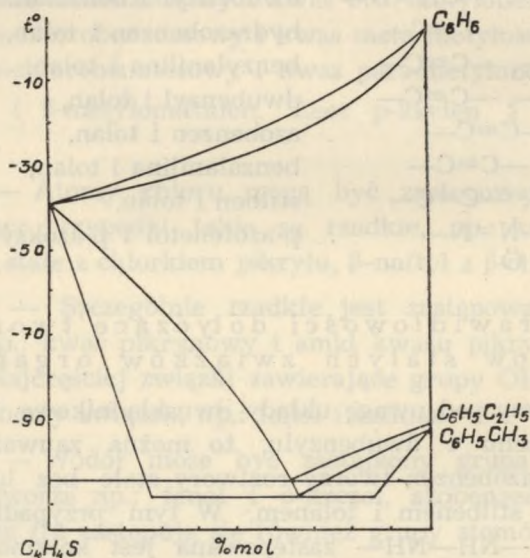
2. Inne prawidłowości dotyczące tworzenia się roztworów stałych związków organicznych

Jeśli weźmiemy pod uwagę układy dwuskładnikowe hydrazobenzenu, tolanu, azobenzenu i dwubenzylu, to można zauważyć następującą zależność. Hydrazobenzen tworzy roztwory stałe bez luki mieszalności z azobenzenem, stilbenem i tolanem. W tym przypadku symetryczna grupa atomów —NH—NH— zastępowana jest kolejno również symetrycznymi ugrupowaniami atomów —N=N—, —CH=CH—, —C≡C—. Natomiast hydrazobenzen tworzy roztwory stałe z luką mieszalności z benzylaniliną i benzalaniliną. W tym przypadku symetryczna grupa atomów —NH—NH— zastępowana jest kolejno niesymetrycznym ugrupowaniem atomów —CH₂—NH— i —CH=N—. Podobnie tolan tworzy roztwory stałe bez luki mieszalności z dwubenzylem, azobenzenem, stilbenem i hydrazobenzenem, natomiast z benzylaniliną i benzalaniliną tworzy roztwory stałe z luką mieszalności. Również azobenzen tworzy roztwory stałe bez luki mieszalności z dwubenzylem, hydrazobenzenem i stilbenem, a roztwory stałe z luką mieszalności z benzylaniliną i benzalaniliną.

Analogicznie dwubenzył tworzy roztwory stałe bez luki mieszalności ze stilbenem, tolanem i azobenzenem, natomiast z benzyłaniliną tworzy roztwór stały z luką mieszalności.

B. M. Krawczenko (11) zaobserwował, że znaczna różnica polarności cząsteczek ujemnie wpływa na zdolność tworzenia roztworów stałych nawet przy małych różnicach wymiarów i niewielkich różnicach w kształcie cząsteczek. Jako przykład podał układy: benzen — pirydyna i tiofen — pirydyna. W układach tych istnieje bardzo duża luka mieszalności z powodu znacznych różnic wielkości momentów dipolowych. Słabą mieszalność rozpatrzonych powyżej cząsteczek o budowie symetrycznej z cząsteczkami o zbliżonej wielkości lecz o budowie niesymetrycznej można wytłumaczyć również różnicami momentów dipolowych.

Substancje należące do jednego układu krystalograficznego, nawet różniące się stałymi krystalograficznymi, lecz zbliżone do siebie budową i wielkością cząsteczek, mogą tworzyć roztwory stałe.

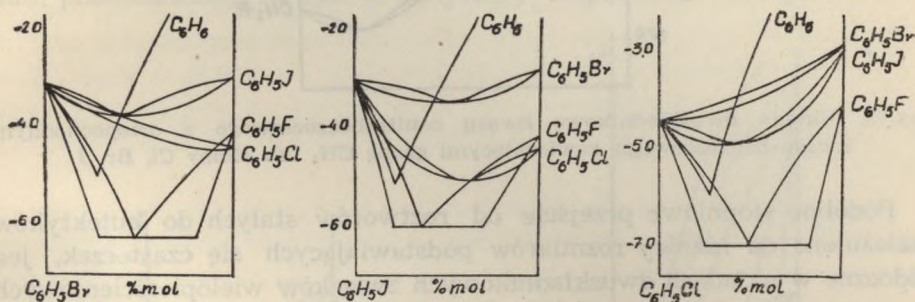


Rys. 1. Układy dwuskładnikowe tiofenu z benzenem, toluenem i etylobenzenem

Substancje krystalizujące w różnych układach krystalograficznych mogą tworzyć roztwory, o ile ich cząsteczki są zbliżone do siebie kształtem i wielkością. Np. tiofen krystalizujący tetragonalnie i benzen, krystalizujący rombowo, tworzą roztwory stałe o nieograniczonej wzajemnie rozpuszczalności składników, gdyż płaskie cząsteczki obu substancji są zbliżone do siebie wielkością swych powierzchni. Natomiast tiofen tworzy z toluenem roztwory stałe z bardzo dużą luką mieszalności, a z etylobenzenem, różniącym się jeszcze więcej budową i rozmiarami cząsteczki, tworzy już eutektyk doskonały (rys. 1).

W przypadku rozpatrywanej serii układów dwuskładnikowych widoczne jest stopniowe przejście od roztworów stałych do eutektyków doskonałych w zależności od zwiększającej się różnicy rozmiarów podstawiających się cząsteczek. Zależność powyższa zachodzi zgodnie z przewidywaniami Świętosławskiego (12, 13, 14) dotyczącymi stopniowego przejścia od jednego typu układu do innego w związku z wzrastającą różnicą objętości cząsteczek substancji tworzących układ dwuskładnikowy.

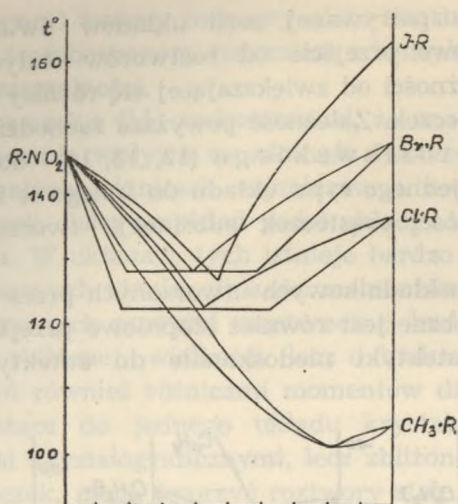
W układach dwuskładnikowych utworzonych przez pochodne chlorowcowe benzenu widoczne jest również stopniowe przejście od roztworów stałych poprzez eutektyki niedoskonałe do eutektyków doskonałych (rys. 2).



Rys. 2. Układy dwuskładnikowe pochodnych chlorowcowych benzenu

Chlorobenzen, bromobenzen i jodobenzen tworzą parami roztwory stałe bez luki mieszalności. Natomiast fluorobenzen tworzy z powyższymi substancjami roztwory stałe z dużą luką mieszalności, gdyż atomy fluoru znacznie się różnią objętością od atomów pozostałych chlorowców. Natomiast benzen tworzy dwuskładnikowe układy eutektyczne z chlorobenzenem, bromobenzenem i jodobenzenem, gdyż w tym przypadku nie zachodzi podstawienie bardzo małego atomu wodoru dużymi atomami chlorowców.

Stopniowe przejście od roztworów stałych ciągłych poprzez eutektyki niedoskonałe do eutektyku doskonałego jest również widoczne w serii układów dwuskładnikowych utworzonych przez kwas orto-nitrobenzoesowy z ortopochodnymi kwasu benzoowego zawierającymi grupę CH_3 , bądź atomy Cl , Br , J (rys. 3). Zachodzi tu doskonała diadochia (zastępowanie się) grupy NO_2 w stosunku do grupy CH_3 , mniej doskonała w stosunku do atomów Cl i Br (roztwory stałe z luką mieszalności), natomiast nie zachodzi w stosunku do atomu jodu. Wytlumaczenie tych stosunków diadochii dają odległości między atomami w poszczególnych wiązaniach: $\text{C}-\text{N}$ 1,46 Å, $\text{C}-\text{CH}_3$ 1,54 Å, $\text{C}-\text{Cl}$ 1,69 Å, $\text{C}-\text{Br}$ 1,91 Å. $\text{C}-\text{J}$ 2,12 Å.



Rys. 3. Układy dwuskładnikowe kwasu o-nitrobenzoesowego z ortopochodnymi kwasu benzoowego, zawierającymi grupę CH_3 lub atomy Cl, Br, J

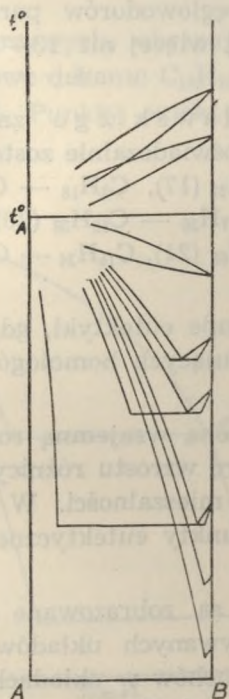
Podobne stopniowe przejście od roztworów stałych do eutektyków, uzależnione od różnicy rozmiarów podstawiających się cząsteczek, jest widoczne w układach dwuskładnikowych związków wielopierścieniowych. Np. antracen tworzy z fenantrenem roztwory stałe, gdyż powierzchnie obu płaskich cząsteczek są jednakowe. Z retenem tworzy już antracen roztwory stałe o ograniczonej wzajemnie rozpuszczalności składników, gdyż reten oprócz trzech pierścieni posiada jeszcze grupę metylową i propylową. Natomiast antracen tworzy eutektyki doskonałe z naftalenenem i chryzenem z powodu znacznych różnic w budowie cząsteczek. Podobnie reten tworzy z fenantrenem roztwór stały bez luki mieszalności, z antracenenem, różniącym się od fenantrenu sposobem ułożenia pierścieni, tworzy już roztwór stały z luką mieszalności, a z karbazolem, zawierającym azot w pierścieniu, tworzy eutektyk doskonały.

W bardzo wielu przypadkach w strukturach poszczególnych związków organicznych zachodzi wspólność wymiarów komórek elementarnych sieci krystalicznych tylko w dwóch kierunkach, natomiast w trzecim kierunku odległości sieciowe są różne. Między substancjami dwuwymiarowo izostrukтуральnymi zachodzi zdolność tworzenia roztworów stałych w tych przypadkach, gdy różnice w wydłużeniu cząsteczek nie są zbyt duże. Np. alkohol heksadecylowy tworzy roztwory stałe z alkoholem oktadecylowym (15), a ester etylowy kwasu palmitynowego tworzy roztwory stałe z estrem etylowym kwasu stearynowego. Również w przypadku węglowodorów parafinowych tworzą się roztwory stałe, gdy poszczególne składniki różnią się nieznacznie długością łańcucha.

3. Stopniowe przejście od roztworów stałych do eutektyków doskonałych w układach dwuskładnikowych normalnych węglowodorów parafinowych

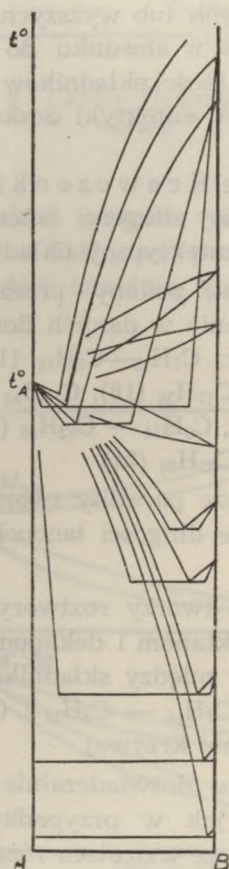
Opierając się na bardzo szczupłym materiale doświadczalnym oraz na przesłankach teoretycznych, dotyczących możliwości powstawania roztworów stałych w przypadku niewielkiej różnicy objętości cząsteczek, W. Świętosławski (12, 13, 14) i B. M. Krawczenko (16 17) starali się przewidzieć typ układu dwuskładnikowego dla poszczególnych par węglowodorów parafinowych.

W. Świętosławski podaje dla normalnych parafin ogólny schemat, przedstawiony na rys. 4, dotyczący stopniowego przejścia od roz-



Rys. 4.

Schemat W. Świętosławskiego (12, 13, 14) stopniowego przejścia od roztworów stałych do eutektyków



Rys. 9.

Uzupełniony schemat Świętosławskiego z uwzględnieniem wyższych członków szeregu homologicznego

tworów stałych o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników do roztworów stałych o ograniczonej ich rozpuszczalności, a wreszcie do eutektyków doskonałych z czystymi fazami stałymi obu składników. O ile różnice długości łańcuchów nie są zbyt duże, to substancja A tworzy roztwory stałe z substancjami B tego samego szeregu homologicznego, do którego sama należy. Substancje B, tworzące roztwory stałe z substancją A, posiadają temperatury topnienia zarówno wyższe jak i niższe od temperatur topnienia substancji A.

W miarę przejścia do wyższych (uwzględnionych na rys. 9) lub niższych homologów, tworzących układy dwuskładnikowe z substancją A, różnica w wymiarze cząsteczek wzrasta i poczynają się tworzyć eutektyki roztworów stałych o ograniczonej rozpuszczalności wzajemnej. Rozpuszczalność wzajemna składników maleje w miarę przejścia do homologów niższych lub wyższych, gdyż różnice w wymiarze cząsteczek tych homologów w stosunku do substancji A stają się coraz większe, luka rozpuszczalności składników staje się coraz szersza, aż wreszcie poczynają się tworzyć eutektyki doskonałe, utworzone z czystych faz obu składników.

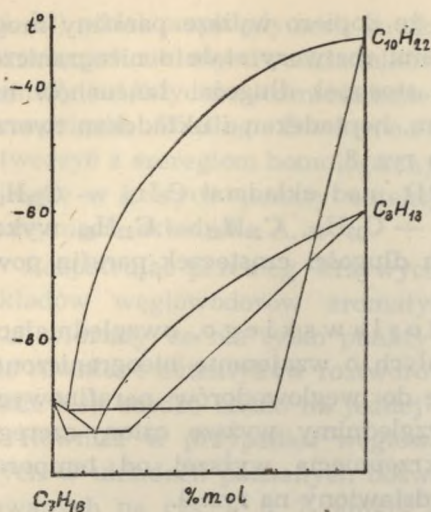
Według Krawczenki w przypadku węglowodorów parafinowych przy różnicy długości łańcuchów wynoszącej więcej niż 13—15% powstaje typ eutektyczny układu.

Schemat, podany przez W. Świątosławskiego znalazł swe potwierdzenie w danych doświadczalnych. Doświadczalnie zostały poznane układy: C_7H_{16} — C_8H_{18} (17), C_7H_{16} — $C_{10}H_{22}$ (17), C_8H_{18} — $C_{10}H_{22}$ (17) $C_{16}H_{34}$ — $C_{17}H_{36}$ (18), $C_{16}H_{34}$ — $C_{18}H_{38}$ (19), $C_{17}H_{36}$ — $C_{18}H_{38}$ (20), C_4H_{10} — $C_{32}H_{66}$ (21), C_6H_{14} — $C_{32}H_{66}$ (21), C_8H_{18} — $C_{32}H_{66}$ (21), $C_{16}H_{34}$ — $C_{32}H_{66}$ (21), $C_{20}H_{42}$ — $C_{32}H_{66}$ (21).

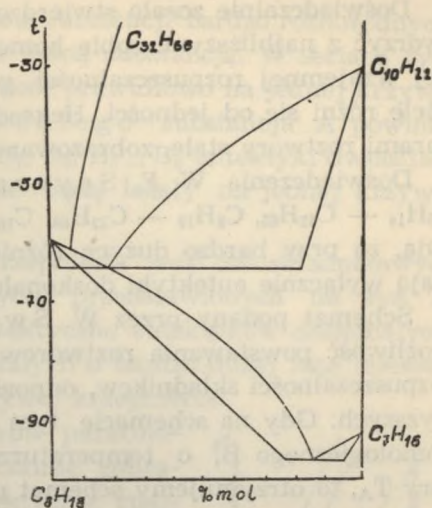
Najniższe parafiny tworzą ze sobą wyłącznie eutektyki, gdyż różnice procentowe długości łańcuchów nawet sąsiadujących homologów są dość znaczne.

Heptan tworzy roztwory stałe z ograniczoną wzajemną rozpuszczalnością z oktanem i dekanem (rys. 5). W miarę wzrostu różnicy długości łańcuchów między składnikami wzrasta luka mieszalności. W obydwóch układach C_7H_{16} — C_8H_{18} i C_7H_{16} — $C_{10}H_{22}$ punkty eutektyczne znajdują się na jednej krzywej.

Zbadane doświadczalnie układy oktanu są zobrazowane na rys. 6. Podobnie jak w przypadku wyżej rozpatrywanych układów heptanu tak i tutaj ze wzrostem różnicy długości łańcuchów w układach C_8H_{18} — C_7H_{16} i C_8H_{18} — $C_{10}H_{22}$ wzrasta luka mieszalności. W obydwóch układach punkty eutektyczne leżą na jednej krzywej. Układ C_8H_{18} — $C_{32}H_{66}$ tworzy eutektyk doskonały, gdyż różnice długości cząsteczek są bardzo duże.

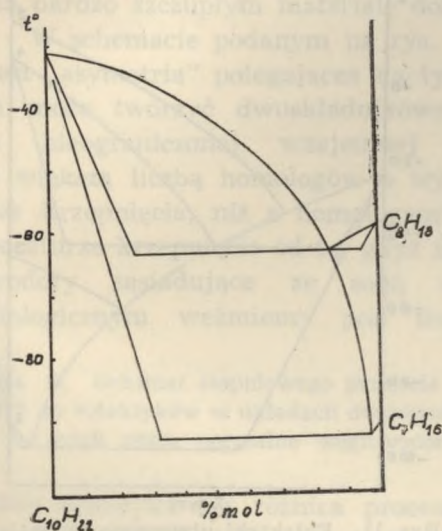


Rys. 5. Układy dwuskładnikowe heptanu

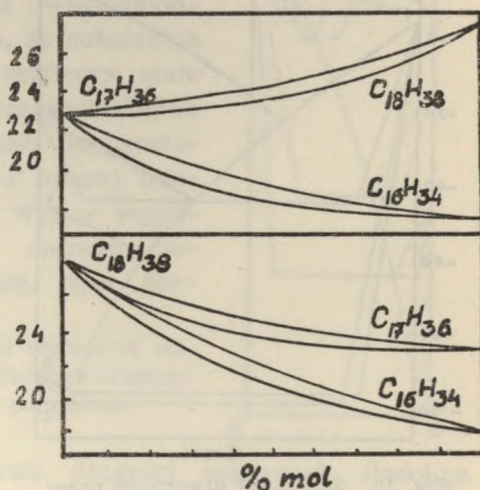


Rys. 6. Układy dwuskładnikowe oktanu

Zespół krzywych, obrazujących doświadczalnie poznane układy dwuskładnikowe dekanu: $C_{10}H_{22}$ — C_7H_{16} i $C_{10}H_{22}$ — C_8H_{18} , jest przedstawiony na rys. 7. Punkty eutektyczne tych układów znajdują się na jednej krzywej.



Rys. 7. Układy dwuskładnikowe dekanu



Rys. 8. Roztwory stałe heksadekanu, heptadekanu i oktadekanu

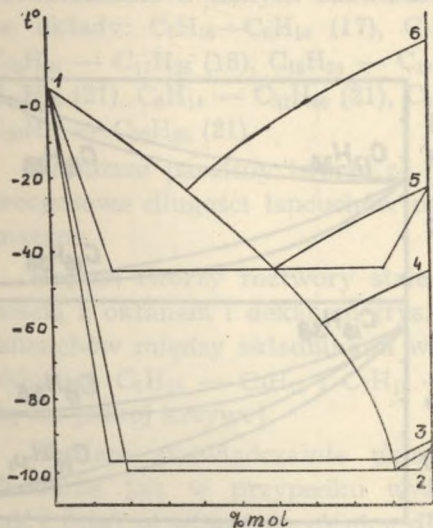
Doświadczalnie zosła stwierdzone, że dopiero wyższe parafiny mogą tworzyć z najbliższymi sobie homologami roztwory stałe o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności, gdyż stosunek długości łańcuchów nie wiele różni się od jedności. Heksadekan, heptadekan i oktadekan tworzą parami roztwory stałe, zobrazowane na rys. 8.

Doświadczenia W. F. Seyera (21) nad układami C_4H_{10} — $C_{32}H_{66}$, C_6H_{14} — $C_{32}H_{66}$, C_8H_{18} — $C_{32}H_{66}$, $C_{16}H_{34}$ — $C_{32}H_{66}$, $C_{20}H_{42}$ — $C_{32}H_{66}$ wykazują, że przy bardzo dużych różnicach długości cząsteczek parafin powstają wyłącznie eutektyki doskonałe.

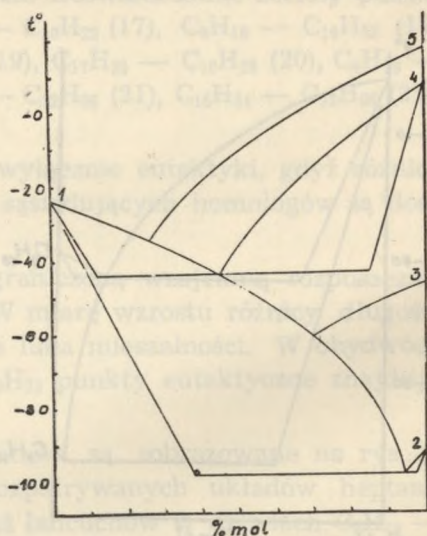
Schemat podany przez W. Świętosławskiego, uwzględniający możliwość powstawania roztworów stałych o wzajemnie nieograniczonej rozpuszczalności składników, odnosi się do węglowodorów parafinowych wyższych. Gdy na schemacie tym uwzględnimy wyższe człony szeregu homologicznego B, o temperaturze krzepnięcia wyższej od temperatury T_A , to otrzymujemy schemat przedstawiony na rys. 9.

Porównanie rysunków 5, 6, 7, 8, obrazujących wyniki doświadczalne z wykresami przedstawionymi na rys. 4 i 9, wyrażającymi teoretyczne rozważania, wskazuje, że przewidywania W. Świętosławskiego, dotyczące stopniowego przejścia od roztworów stałych o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników poprzez eutektyki roztworów stałych do eutektyków z czystymi fazami okazały się całkowicie słuszne.

Istnieją pewne obserwacje przemawiające za tym, że schematy podane na rys. 4 i 9 mogą być nieco zmienione. W. Świętosławski (12,



Rys. 10. Eutektyki utworzone przez benzen (1), z toluenem (2), etylobenzenem (3), m-ksylenem (4), o-ksylenem (5), p-ksylenem (6)



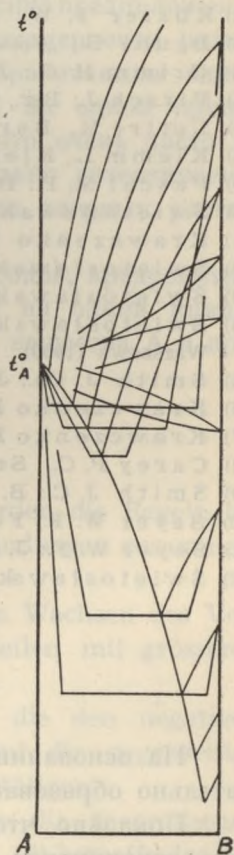
Rys. 11. Eutektyki utworzone przez o-ksylen (1), z toluenem (2), m-ksylenem (3), benzenem (4), p-ksylenem (5)

14, 22) podał przykłady serii eutektyków substancji bardzo różnorodnych, tworzących układy dwuskładnikowe z jedną substancją. W seriach tych punkty eutektyczne rozmieszczone są dość prawidłowo na jednej krzywej krzepnięcia. Według Świętosławskiego substancja A powinna utworzyć z szeregiem homologicznym $B_1, B_2, B_3 \dots B_n$ eutektyki dwuskładnikowe w których punkty eutektyczne będą leżały na jednej krzywej krzepnięcia składnika A.

Rozpatrując przebieg krzywych krzepnięcia serii dwuskładnikowych układów węglowodorów aromatycznych przedstawionych na rys. 10 i 11 widzimy, że nie tylko punkty eutektyczne eutektyków doskonałych, ale również i eutektyków roztworów stałych o bardzo dużej luce mieszalności leżą bardzo często na jednej krzywej krzepnięcia.

Również w przypadku węglowodorów parafinowych w układach poznanych doświadczalnie, zobrazowanych na rys. 5, 6, 7 punkty eutektyczne znajdują się na jednej krzywej. Stąd należy wnioskować, że w przypadku parafin mogą się znaleźć na jednej krzywej punkty eutektyczne przyporządkowane substancji A i homologom B, tworzącymi z nią eutektyki doskonałe i eutektyki roztworów stałych z dużą luką mieszalności. Wobec tego istniejące dla parafin stosunki można przedstawić na schemacie (rys. 12). Schemat ten, jak dotychczas, jest oparty na bardzo szczupłym materiale doświadczalnym.

W schemacie podanym na rys. 12 uwzględniona jest „asymetria” polegająca na tym, że substancja A może tworzyć dwuskładnikowe roztwory stałe o nieograniczonej wzajemnej rozpuszczalności z większą liczbą homologów o wyższej temperaturze krzepnięcia, niż z homologami o niższej temperaturze krzepnięcia od t_A , gdyż im wyższe węglowodory sąsiadujące ze sobą w szeregu homologicznym weźmiemy pod uwagę, tym bar-



Rys. 12. Schemat stopniowego przejścia od roztworów stałych do eutektyków w układach dwuskładnikowych utworzonych przez normalne węglowodory parafinowe

dziej zmniejsza się różnica procentowa długości cząsteczek. Podobna zależność istnieje i dla roztworów stałych z ograniczoną rozpuszczalnością wzajemną. Natomiast przy tej samej różnicy długości łańcucha między substancją A a homologiem niższym i wyższym większa jest możliwość

utworzenia eutektyku z homologiem niższym. Istnieje możliwość, że przy stopniowym przejściu od eutektyków roztworów stałych do roztworów stałych bez luki mieszalności mogą istnieć roztwory stałe również bez luki mieszalności, lecz mające minimum temperatur krzepnięcia.

Za tym przemawia fakt, że poznane doświadczalne układy heksadekanu, heptadekanu i oktadekanu przedstawione na rys. 8 mają lekkie wygięcie krzywych krzepnięcia do dołu.

L I T E R A T U R A

- 1) Ciamician G.: Z. physik. Chem. **13**, 1 (1894)
- 2) Küster F. W.: Z. physik. Chem. **8**, 577 (1891).
- 3) Bruni G.: „Feste Lösungen und Isomorphismus” Lipsk (1908).
- 4) Grimm H. G.: Z. physik. Chem. **14**, 169 (1931).
- 5) Pirsch J.: Ber., **69**, 1323 (1936)
- 6) Lettre H., Barnbeck H., Fuhst W., Hardt F.: Ber. **70**, 1410 (1937).
- 8) Klemm L., Klemm W., Schiemann G.: Z. physik. Chem., **165**, 379 (1933).
- 9) Pascal M. P.: Bull. Soc. Chim., France. **13**, 744 (1913).
- 10) Świętosławski W.: Ustna informacja.
- 11) Krawczenko B. M.: Ž. prikl. chim., **23**, 288 (1950).
- 12) Świętosławski W.: Chemia i Technika, t. IV., Warszawa (1949).
- 13) Świętosławski W.: Roczniki Chem. **23**, 7 (1949).
- 14) Świętosławski W.: „Metody rozdzielania i oczyszczania substancji” Warszawa (1950).
- 15) Smith J. Ch.: J. Chem. Soc. London 802 (1931).
- 16) Krawczenko B. M.: Acta Physicochimica U.R.S.S. **21**, 335 (1946).
- 17) Krawczenko B. M.: Ž. prikl. chim., **22**, 491 (1949).
- 18) Carey P. C., Smith J. C., J. Chem., Soc., London 1348 (1933):
- 19) Smith J. C.: B. Chem. Soc., London 737 (1932):
- 20) Seyer W. F., Fordyce R.: J. Amer. chem. Soc., **58**, 2029 (1936):
- 21) Seyer W. F.: J. Amer. chem. Soc., **60**, 826 (1938).
- 22) Świętosławski W.: Roczniki Chem. **23**, 1 (1949).

Р Е З Ю М Е

На основании литературных данных составлены правила относительно образования твердых растворов органических соединений.

Показано, что по мере увеличения частиц компонентов в системах закономерно возрастает способность замещения аналогичных радикалов.

Приведено ряд примеров, подтверждающих отрицательное влияние различий в значениях дипольных моментов на взаимную смешиваемость веществ в твердой фазе.

Собраны экспериментальные данные, подтверждающие теоретические предположения В. Свентославского (12, 13, 14) относительно постепенного перехода в бинарных системах нормальных парафинов от твердых растворов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов к твердым растворам с ограниченной растворимостью таковых и, наконец, к эвтектическим системам с чистыми фазами обоих компонентов.

Показано на примерах, что постепенный переход от твердых растворов с неограниченной взаимной растворимостью компонентов к твердым растворам с ограниченной растворимостью и, наконец, к эвтектическим системам с чистыми твердыми фазами имеет место не только в случае гомологических рядов.

Найдены примеры, подтверждающие теоретические предположения В. Свентославского (12, 14, 22) относительно закономерности размещения эвтектических точек бинарных систем, образованных одним веществом с рядом гомологов $B_1, B_2, B_3 \dots B_n$, на одной кривой замерзания. В данном случае констатируется, что очень часто на одной кривой замерзания располагаются не только эвтектические точки совершенных эвтектик, но также и эвтектик твердых растворов с очень большим разрывом смешиваемости.

Приведена схема для парафиновых углеводородов, предусматривающая возможность закономерного размещения на одной кривой замерзания эвтектических точек бинарных систем вещества А с другими его гомологами.

ZUSAMMENFASSUNG

An Hand der gesammelten Literaturangaben wurden die Regeln betreffs Bildung von festen Lösungen organischer Verbindungen zusammengestellt.

Es wurde bewiesen, dass eine Regelmässigkeit im Wachsen des Vermögens, analoge Gruppen im System von Bestandteilen mit grösseren Molekülen zu vertreten, aufkommt.

Eine Reihe von Beispielen wurde angegeben, die den negativen Einfluss der Wertdifferenzen der Dipolmomente auf die gegenseitige Mischbarkeit der Substanzen in der festen Phase bestätigen.

Es wurden Experimentaldaten gesammelt, die die theoretischen Voraussetzungen von W. Świątowski (12, 13, 14) betreffs des allmählichen Übergangs in binären Systemen der normalen Paraffine von festen Lösungen mit unbeschränkter gegenseitigen Lösbarkeit der Bestandteile zu festen Lösungen mit beschränkter Lösbarkeit und endlich zu Eutektika mit reinen Phasen beider Bestandteile, bestätigen.

An Beispielen wurde bewiesen, dass der allmähliche Übergang von festen Lösungen mit unbeschränkter gegenseitigen Lösbarkeit der Bestandteile zu festen Lösungen mit beschränkter Lösbarkeit und endlich zu Eutektika mit reinen Phasen nicht nur in homologen Reihen vorkommt.

Es wurden Beispiele gefunden, die die theoretischen Annahmen von W. Świątosławski bestätigen, wenn es um die Regelmässigkeit der Verteilung an der Erstarrungskurve der eutektischen Punkte von binären Systemem, gebildet von einer Substanz und einer Reihe von Homologen $B_1, B_2, B_3 \dots B_n$, geht. In diesem Falle wurde festgestellt, dass nicht nur eutektische Punkte der idealen Eutektika, sondern auch der Eutektika der festen Lösungen mit einer sehr grossen Mischungslücke sehr oft an einer Erstarrungskurve liegen.

Ein Schema für Paraffinkohlenwasserstoffe, dass die Möglichkeit einer regelmässigen Verteilung an einer Erstarrungskurve der eutektischen Punkte von binären Systemen der Substanz A mit anderen ihren Homologen voraussetzt, wurde angegeben.