

Równowaga ciecz — ciało stałe w układzie dwuskładnikowym p-dwuchlorobenzen — p-dwubromobenzen

Irena Kotuła i Alfred Rabczuk

Za pomocą termicznej analizy różnicowej wyznaczono układ fazowy ciecz-ciało stałe p-dwuchlorobenzen (pDCB) — p-dwubromobenzen (pDBB). Układ pDCB — pDBB posiada minimum przy zawartości 0,96 ułamka molo-owego pDCB i temp. 51,5°C.

1. Wstęp

Celem badań było znalezienie mieszaniny testującej do krystalizacji frakcjonowanej ewentualnie do krystalizacji strefowej, które w pewnym zakresie stężeń tworzy regularne roztwory stałe.

Niewiele jest substancji organicznych, które tworzą tego typu układy a jednocześnie spełniają pozostałe warunki niezbędne dla mieszaniny testującej jak: mała reaktywność, nietoksyczność, dostępność i łatwość otrzymania w postaci czystej. Takim warunkom odpowiada układ p-dwuchlorobenzen (pDCB) — p-dwubromobenzen (pDBB). Układ ten był już zbadany przez Brandstättera [1] i Campbella [2].

Wobec rozbieżności danych literaturowych niezbędne było jednak ponowne zbadanie tego układu.

2. Część doświadczalna

Odczynniki:

Do badań użyto następujących substancji:

p-dwuchlorobenzen (pDCB) cz. produkcji Koch-Light Laboratories Ltd., który był krystalizowany z benzenu i oczyszczony za pomocą topnienia strefowego podczas 150 przejść strefy.

Tt — 53,6°C. Czystość 99,8% badana metodą chromatografii gazowej.

p-dwubromobenzen (pDBB) cz. produkcji v/o „Sojuzchim — export” Moskwa który był krystalizowany z alkoholu etylowego następnie oczyszczony za pomocą topnienia strefowego podczas 150 przejść strefy.

Tt — 87,3°C. Czystość 99,7% badana metodą chromatografii gazowej.

Aparatura:

Badanie równowagi fazowej wykonano na derywatografie produkcji węgierskiej Firmy „Paulik-Paulik-Erdey” typ 1500°C. Stosowano także pomiary uzupełniające a mianowicie metodę badania temperatury zaniku kryształów stosowaną przez Hilla [3] i zmodyfikowaną przez Świerczka [4].

3. Metodyka pomiarów

Do pomiarów derywatograficznych przygotowano próbki mieszanin pDCB i pDBB o sumarycznej masie 2 g. Mieszanki rozcierano do jednolitej masy i poddawano analizie termicznej. Stopione próbki poddawano powtórnie analizie. Analizy derywatograficzne wykonano przy zachowaniu stałych warunków pomiaru dla każdej próbki. Stosowano odważki 250 mg umieszczone w tyglu platynowym. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 20°C do 250°C. Szybkość ogrzewania $1,4 \pm 0,05^\circ\text{C}/\text{min}$. Jako substancję odniesienia stosowano Al_2O_3 wyprażony w temp. 900°C. Do badania temperatury zaniku kryształów używano próbki mieszanin o sumarycznej masie 4 g., Szybkość ogrzewania w pobliżu punktu topnienia wynosiła $1,2^\circ\text{C}/\text{min}$. Do pomiaru stosowano termometr Anschütza z podziałką $0,05^\circ\text{C}$.

Metodę interpretacji krzywych DTA i sporządzanie na ich podstawie wykresów fazowych oparto na pracy Gäumanna [5]. Analiza krzywych DTA poszczególnych mieszanin badanego układu związków organicznych w przypadku tworzenia przez substancje roztworów stałych wykazała możliwość oznaczenia krzywej solidus w granicach błędu pomiaru derywatograficznego. Natomiast oznaczenie krzywej likwidus nie dało jednoznacznych wyników. Przeprowadzono więc dodatkowe badania derywatograficzne mieszanin stopionych i metodą pomiaru temperatury zaniku kryształów.

W przypadku krzywych DTA próbek stopionych otrzymano pojedyncze efekty endotermiczne o różnej szerokości piku. Początek odchylenia od linii podstawowej, wyznaczający punkty na linii solidus, w przypadku badania mieszanin i próbek stopionych pokrywały się. Punkty na linii likwidus oznaczono na podstawie maksimum piku na krzywej DTA próbek stopionych oraz metodą badania temperatury zaniku kryształów.

4. Wyniki i wnioski

Wyniki pomiaru równowagi ciecz-ciało stałe w układzie dwuskładnikowym p-dwuchlorobenzen — p-dwubromobenzen podano w Tabeli 1. Krzywą solidus wyznaczono na podstawie początku topnienia na krzywej DTA mieszanin substancji i próbek stopionych. Krzywą likwidus oznaczono na podstawie maksimum piku na krzywej DTA próbek stopionych oraz na podstawie pomiaru temperatury zaniku kryształów.

Układ pDCB—pDBB posiada minimum przy zawartości 0,96 ułamka molowego pDCB i temp. $51,5^\circ\text{C}$. Mieszanina ta może być stosowana do testowania kolumn w krystalizacji frakcjonowanej o składzie poniżej 0,96 ułamka molowego pDCB.

Wyniki pomiaru równowagi ciecz — ciało stałe w układzie dwuskładnikowym p-dwu-chlorobenzen — p-dwubromobenzen (p-DCB — pDBB).

Ciężarek mola- rowy p-DCB	Temperatura linii solidus °C	Temperatura linii likwidus °C
0,00		87,3
0,147	75,0	81,4
0,160	74,0	80,0
0,280		74,2
0,286	66,0	74,0
0,409	61,0	68,0
0,418	60,0	67,5
0,483	58,0	64,0
0,616	56,0	60,5
0,617		60,3
0,620	56,0	60,0
0,706	54,0	58,0
0,709	53,5	58,0
0,789	53,0	55,0
0,865	52,5	54,0
0,901		53,5
0,931	52,5	52,8
0,939	52,0	52,2
0,953	52,0	51,7
0,963	51,5	51,5
0,978	52,0	52,3
0,992	52,5	53,2
1,000	52,5	53,6

Literatura

1. M. Brandstätter — *Monatsh. Chem.* **80**, 1, 1949
2. A. N. Campbell — *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 553, 1948
3. A. E. Hill — *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 1143, 1923
4. R. Świerczek — *Koks—Smola—Gaz*, **5**, 74, 1960
5. A. Gäuman — *Chimia.*, **20**, 82, 1966

И. Котула, А. Рабчук

Фазовое равновесие жидкость — твёрдое тело п-дихлоробензол — п-дибромобензол

Содержание

Исследовано фазовое равновесие жидкость — твёрдое тело п-дихлоробензол (pDCB) — п-дибромобензол (pDBB) методом термического анализа. Эта система образует твёрдый раствор с минимумом в температуре 51,5°C и 96 мол % pDCB.

I. Kotula, A. Rabczuk

Solid — liquid equilibrium of the p-dichlorobenzene — p-dibromobenzene

Summary

The solid-liquid equilibrium of the p-dichlorobenzene (pDCB) — p-dibromobenzene (pDBB) system was investigated by differential thermal analysis. The investigated system forms a stable solution with a minimum at 96 mol % of pDCB and a temperature of 51,5°C.