

подходящим уравнением для обработки результатов является уравнение Гинстлинга — Броунштейна: $k \cdot \tau = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$, где α — степень взаимодействия, доли единицы; τ — продолжительность реакции, мин; k — коэффициент, пропорциональный скорости реакции.

В результате статистического анализа получено, что экспериментальные результаты наилучшим образом описываются уравнением Яндера и Гинстлинга — Броунштейна, что свидетельствует об идентичности лимитирующих стадий процесса, включающих диффузию реагентов через слой образовавшегося продукта реакции. Энергию активации процесса формирования твердого раствора рассчитывали методом наименьших квадратов (программа ЛИНРЕГР) в предположении справедливости аррениусовской зависимости: $\ln k = \ln A_0 - \frac{E_{\text{акт}}}{RT}$, где k — константа, пропорциональная константе скорости реакции; A_0 — постоянная; R — газовая постоянная; T — температура.

Для процессов разукрупнения Fe_2O_3 и перехода в суперпарамагнитное состояние характерна энергия активации процесса 11 ккал/моль (для расчетов использовалось кинетическое уравнение Рогинского: $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k \cdot \tau$). Энергия активации процесса растворения составляет 27 ккал/моль. Приведенная величина свидетельствует о том, что процесс образования твердого раствора лимитируется диффузией.

1. Cassedane I., Forestier H. Investigation of systems Fe_2O_3 — La_2O_3 , Fe_2O_3 — Sc_2O_3 .— С. г., 1960, 250, N 17, с. 2898.
2. Исследование системы BeO — Fe_2O_3 / Е. Г. Семин, Н. А. Дмитриев, А. Ф. Зацепин и др.— Журн. прикл. химии, 1977, 50, № 9, с. 1988—1992.

Физико-хим. ин-т АН УССР,
Одесса

Поступила 21.06.84

УДК 532.77+541.8

СМЕЩЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ АНИЛИНА С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

М. Н. Царевская, Е. В. Иванова

При выборе растворителей следует учитывать влияние специфической сольватации на реакционную способность веществ. Если в водных растворах протоноакцепторные свойства диметиланилина выше, чем у анилина [1], то в неводных растворителях относительная сила аминов зависит от их сольватации [2].

В настоящей работе изучено влияние ароматических апротонных растворителей — *n*-хлортолуола, бензола, *n*-ксилола на реакционную способность некоторых гидроксилсодержащих соединений и анилина.

Указанные гидроксилсодержащие соединения уменьшают свои кислотные функции от фенола к бензиловому спирту и циклогексанолу вследствие снижения влияния π -электронов на подвижность водорода гидроксильной группы. Это влияние так же, как и протоноакцепторные свойства анилина, может изменяться под действием апротонных растворителей. Изменение реакционной способности компонентов растворителями приводит к смещению равновесий, которые были изучены по выходу продуктов реакции изомольной серии растворов. Выход рассчитывали на основании температурных депрессий (табл. 1) методом последовательных приближений с учетом изменения ассоциативного состояния реагирующих компонентов в ходе реакции [3] по уравнению

$$m_{\text{A}p\text{B}q} = \frac{\Delta S m - m_{\text{A}}^* (f_{\text{A}} - f_{\text{A}}^*) - m_{\text{B}}^* (f_{\text{B}} - f_{\text{B}}^*)}{p f_{\text{A}} + q f_{\text{B}} - 1},$$

Таблица 1

Понижение температур замерзания (Δt_3) и выход продуктов реакции (m_{ABq}) изомольных

Амин, мол. %	Фенол—анилин						Бензиловый	
	n-Хлортолуол		Бензол		n-Ксилол		n-Хлортолуол	
	Δt_3	m_{ABq}	Δt_3	m_{ABq}	Δt_3	m_{ABq}	Δt_3	m_{ABq}
10	1,820	—	1,425	0,038	1,890	0,025	—	—
20	1,780	—	1,465	0,069	1,880	0,055	—	—
30	1,795	—	1,505	0,109	1,840	0,084	2,035	0,021
40	1,830	—	1,550	0,129	1,755	0,110	2,190	0,026
50	1,900	0,153	1,605	0,131	1,705	0,122	2,330	0,028
60	1,985	0,135	1,695	0,114	1,770	0,100	2,470	0,022
70	2,130	0,110	1,810	0,083	1,845	0,074	2,620	0,012
80	2,310	0,080	1,915	0,047	1,920	0,051	2,740	0,003
90	2,525	0,048	2,020	0,020	1,995	0,026	2,790	—

где $\Delta \Sigma m$ — разность числа частиц после смешения растворов до и после реакции; m_A^* , m_B^* — равновесные концентрации реагирующих компонентов; f_A , f_B и f_A^* , f_B^* — начальные и равновесные факторы ассоциаций компонентов ($f = m_{\text{эксп}}/m_{\text{теор}}$), изученные ранее.

Для обработки результатов эксперимента была создана программа ПЛ-1. При вычислении значений функций, находящихся вне экспериментальных точек, применялась кусочно-линейная аппроксимация, дающая для гладких кривых хорошие приближения. Обработку результатов эксперимента проводили на ЭВМ типа ЕС-1022.

Выход продуктов реакции позволил определить константы нестойкости равновесий (для состава 1 : 1) по уравнению

$$K_{\text{нест}} = \frac{(2f_A^* - 1)m_A^*(2f_B^* - 1)m_B^*}{m_{AB}} \quad (\text{моль/кг растворителя}).$$

Обработанные методом наименьших квадратов константы нестойкости, выход продуктов реакций в максимальных точках, сродство веществ ΔG° представлены в табл. 2.

Таблица 2

Количественные характеристики взаимодействия

Растворитель	Состав	Выход, %	$K_{\text{нест}}$ · моль/кг растворителя	$-\Delta G^\circ$ кДж/моль
Фенол — анилин				
n-Хлортолуол	AB	61,24	$0,08 \pm 0,0027$	5,8
Бензол	AB	54,56	$0,021 \pm 0,0098$	8,9
n-Ксилол	AB	48,84	$0,309 \pm 0,0120$	2,7
Бензиловый спирт — анилин				
n-Хлортолуол	AB	10,34	$1,397 \pm 0,127$	—0,8
Бензол	A ₂ B	17,46	$0,146 \pm 0,0099$	4,4
n-Ксилол	A ₂ B	23,46	$0,063 \pm 0,0095$	6,4
Циклогексанол — анилин				
n-Хлортолуол	AB	4,90	$6,235 \pm 0,057$	—4,2
Бензол	A ₂ B	8,35	$0,223 \pm 0,055$	3,5
n-Ксилол	A ₂ B	20,63	$0,087 \pm 0,0071$	5,6

серий растворов в растворителях ($m_{об}=0,5$ моль/кг растворителя)

спирт—анилин				Циклогексанол—анилин					
Бензол		<i>n</i> -Ксилол		<i>n</i> -Хлортолуол		Бензол		<i>n</i> -Ксилол	
Δt_3	m_{APBq}	Δt_3	m_{APBq}	Δt_3	m_{APBq}	Δt_3	m_{APBq}	Δt_3	m_{APBq}
1,690	0,020	1,400	0,026			1,720	0,004	1,365	0,020
1,750	0,028	1,475	0,038	—	—	1,800	0,009	1,465	0,032
1,815	0,030	1,555	0,040	—	—	1,864	0,013	1,555	0,034
1,870	0,027	1,630	0,035	2,285	0,006	1,915	0,014	1,650	0,031
1,925	0,020	1,700	0,029	2,415	0,012	1,965	0,012	1,735	0,025
1,970	0,015	1,765	0,022	2,545	0,008	2,000	0,009	1,810	0,018
2,015	0,010	1,823	0,016	2,675	0,002	2,025	0,007	1,860	0,014
2,045	0,006	1,875	0,010	—	—	2,050	0,004	1,895	0,008
2,070	0,002	1,925	0,004	—	—	2,074	0,002	1,930	0,004

При взаимодействии с анилином фенол остается самым сильным протонодонором во всех растворителях, образуя комплексы состава 1:1. Выход продуктов реакции увеличивается от растворителя *n*-ксилола к бензолу и *n*-хлортолуолу. Он гораздо выше соответствующих величин в случае взаимодействия анилина с уксусной кислотой в тех же растворителях [4—6]. Усиление протонодонорных свойств фенола апротонными растворителями связано с образованием $\pi \dots \pi$ -связей в сольватах, приводящих к оттягиванию электронов на растворитель и уменьшению электронной плотности кислорода гидроксильной группы. Не исключена сольватация с образованием $OH \dots \pi$ -связей.

Сравнение равновесий фенола с анилином и диметиланилином в тех же растворителях показывает меньший выход в случае диметиланилина (29,57; 23,62; 20,98 %; изменение состава комплексов; в *n*-хлортолуоле и *n*-ксилоле состав с диметиланилином 2:1, с анилином 1:1). Разница в выходе при различных аминах составляет в *n*-ксилоле 19,27, в бензоле — 30,94, в *n*-хлортолуоле — 40,26 %. Если учесть, что в сравниваемых системах все, кроме аминов, остается одинаковым, то изменение выхода может быть связано только с различной реакционной способностью аминов, которая определяется их специфической сольватацией. Сольватация диметиланилина апротонными растворителями, производными бензола, осуществляется по $\pi \dots \pi$ -связи, в которой амин — электронодонор. Резкое снижение протоноакцепторных свойств диметиланилина от *n*-ксилола к бензолу и *n*-хлортолуолу симбатно разности π -электронных плотностей амина и растворителя. Аналогичная закономерность была отмечена и в системах уксусная кислота — диметиланилин в тех же растворителях [4—6].

Присутствие водорода в аминогруппе ароматических аминов, с одной стороны, уменьшает $+C$ -эффект сопряжения аминогруппы с π -электронами анилина и снижает тем самым $\pi \dots \pi$ -связи в сольватах, а с другой — создает условия для образования $\pi \dots HN$ -связи между анилином и π -сольватирующим растворителем. Смещение водорода амина к π -электронам увеличивает электронную плотность на азоте. Оба сольватационных эффекта способствуют сохранению определенной электронной плотности на азоте анилина, оставляя достаточными его протоноакцепторные свойства. Самая большая разница в свойствах анилина и диметиланилина отмечена в *n*-хлортолуоле, в котором максимальна $\pi \dots \pi$ -связь в сольватах, что видно из их основностей [7]. Судя по выходу продуктов реакции с фенолом, анилин усиливает свои свойства от *n*-ксилола к бензолу и *n*-хлортолуолу, а диметиланилин в этом же ряду растворителей — уменьшает.

Следует отметить, что с уменьшением протоноакцепторных свойств ароматических аминов проявляется тенденция к образованию продук-

тов с двумя молекулами фенола. Усиление электронодонорных свойств анилина по сравнению с диметиланилином в ароматических растворителях подтверждается и данными его взаимодействия с бензиловым спиртом и циклогексанолам, кислотные свойства которых ниже фенола. Если в *n*-хлортолуоле диметиланилин с бензиловым спиртом не взаимодействует, то с анилином дает выход 10,34 % (состав 1 : 1). В бензоле для диметиланилина выход с той же кислотой 5,8 % (состав 1 : 1), с анилином 17,46 % (состав 1 : 2), и только в *n*-ксилоле выход бензинового спирта с диметиланилином оказывается выше (28,1 %), чем с анилином (23,46 %). Аналогичная закономерность остается и для систем с циклогексанолам. При полном отсутствии взаимодействия циклогексанола с диметиланилином в *n*-хлортолуоле и бензоле анилин дает соответственно выход 4,9 (состав 1 : 1) и 8,35 % (состав 2 : 1). В *n*-ксилоле же выход с диметиланилином несколько выше (21,7 %), чем с анилином (20,63 %).

Рассматривая влияние растворителей на кислотно-основные равновесия, следует учитывать изменение реакционной способности протонодонора. В бензиловом спирте, и особенно в циклогексанолам, резко снижаются или отсутствуют $\pi \dots \pi$ -связи в сольватах, усиливающие кислотные свойства веществ, начинают больше проявляться ОН... π -связи, возрастающие от *n*-хлортолуола к *n*-ксилолу и затрудняющие пересольватацию. Большая электронная плотность растворителя (*n*-ксилола) выравнивает протоноакцепторные свойства анилина и диметиланилина.

Таким образом, апротонные растворители, производные бензола, могут довольно сильно изменять и протоноакцепторные, и протонодонорные свойства веществ, изменяя этим выход кислотно-основных равновесий.

1. Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии.— Л.: Химия, 1968.— 1006 с.
2. Pearson R., Vogelson D. Константы кислотно-основного равновесия 2,4 динитрофенола и некоторых алифатических аминов в неводных растворителях.— J. Amer. Chem. Soc., 1958, 80, p. 1038—1043.
3. Измайлов Н. А. О подсчетах выхода реакции на основании физико-химического анализа по криоскопическим данным в растворах.— Журн. физ. химии, 1953, 27, № 6, с. 807—823.
4. Андреева А. А., Царевская М. Н. Изучение молекулярных комплексов уксусной и галогенуксусных кислот с аминами в *n*-ксилоле.— М., 1973.— 7 с.— Рукопись деп. ВИНТИ 14.05.1973, № 6101-73 Деп.
5. Измайлов Н. А., Царевская М. Н. Взаимодействие аминов с бутиловым спиртом, ацетоном и уксусной кислотой (по криоскопическим данным).— Укр. хим. журн., 1960, 26, № 6, с. 688—696.
6. Друпова В. И., Царевская М. Н. Изучение кислотно-основного взаимодействия в *n*-хлортолуоле по криоскопическим данным.— М., 1973.— 8 с.— Рукопись деп. в ВИНТИ 28.02.73, № 5516-73 Деп.
7. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л.: Химия, 1977.— 359 с.

Ворошиловград. мед. ин-т

Поступила 25.05.84

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ И ПОЛИЭФИРНЫХ ДИСПЕРСИЙ КАОЛИНИТА

Н. В. Вдовенко, Л. Н. Башенко, В. В. Шевченко, В. А. Шрубович

Несмотря на широкое использование каолинита в керамике, бумажной промышленности и производстве полимеров, а также в ряде композиционных систем, исследованию его лиофильных и электроповерхност-