

3. Vollhardt D. J. Phys. Chem. — C 2007. — 111. — P. 6805.
4. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Carboxy Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Muratov D. V., Boldyreva F. L., Fainerman V.B., Vollhardt D. and Miller R. // J. Phys. Chem.B. — 2006. — V. 110. — P. 4717–4730.
5. Vysotsky Yu. B. Thermodynamics of the Clusterization Process of *Cis* Isomers of Unsaturated Fatty Acids at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Aksenenko E. V., Miller R. // J. Phys. Chem. B. — 2009. — V. 113. — P. 4347–4359.
6. James J. P. Stewart. Mopac 2000 Manual. Fujitsu Limited 1999.
7. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2D Cluster Formation of Odd *n*-Alcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V. S., Fainerman V. B. // J. Phys. Chem. B. — 2002. — V. 106. — P. 11285–11294.
8. Vysotsky Yu. B. Quantum chemical semi-empirical approach to the thermodynamic characteristics of oligomers and large aggregates of alcohols at the water/air interface / Vysotsky Yu. B., Bryantsev V.S., Fainerman V.B., Vollhardt D., Miller R // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects 209 (2002). — P. 1–14.
9. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of Thermodynamics of 2D Cluster Formation of *n*-Thioalcohols at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Vollhardt D., Miller R. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 5374–5381.
10. Vysotsky Yu. B. Quantum Chemical Analysis of the Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Fainerman V. B., Aksenenko D., Vollhardt E.V., Miller R. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111(42). — P. 15342–15349.
11. Vysotsky Yu. B. Simplified method of the quantum chemical analysis for determination of thermodynamic parameters of 2D cluster formation of amphiphilic compounds at the air/water interface / Vysotsky Yu. B., Belyaeva E. A., Vollhardt D., Aksenenko E. V., Miller R. // Colloid Interface Sc. — 2008. — V. 326. — P. 339–346.

© Беляева Е.А., Фомина Е.С., Высоцкий Ю.Б., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.

УДК 547.521.68

В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

К ВОПРОСУ О ДИАГРАММЕ СОСТОЯНИЯ РЕЗОРЦИН – ПИРОКАТЕХИН

В работе методами термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа установлен вид диаграммы состояния резорцин – пирокатехин эвтектического типа с ~50% составом компонентов при 332 К. Обнаружен эффект резкого увеличения предкристаллизационных переохлаждений по мере приближения состава к эвтектическому. Результаты трактуются на основе межмолекулярного взаимодействия и кристаллической структуры компонентов.

Ключевые слова: резорцин, пирокатехин, взрывная кристаллизация, термический анализ, дифференциально-термический анализ, диаграмма состояния, переохлаждения.

В литературе имеются сведения о том, что резорцин с пирокатехином образуют эвтектические смеси [1], однако вид диаграммы состояния резорцин – пирокатехин, построенной методами термического анализа, практически

отсутствует. Учитывая важность изучения процессов, происходящих при плавлении и кристаллизации резорцина и пирокатехина, в работе ставилась цель уточнить вид диаграммы состояния методами термического анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Методика эксперимента

Основными методами исследования были метод циклического термического анализа (ЦТА) в координатах температура T — время τ и дифференциально-термический анализ (ДТА) [2–4]. Сплавы готовили сплавлением компонентов резорцина и пирокатехина марки ЧДА при температуре 395К в кварцевых ампулах. Масса всех образцов была одинаковой и составляла 0,45 г. Массы отдельных компонентов взвешивали на электронных весах ВЛКТ-500г-М. Термоциклирование проводили в специально изготовленной печи сопротивления со скоростями нагревания и охлаждения в пределах 0,08–0,12 К/с. Приведенные скорости и массы, как было показано в работах [2–4], являются наиболее удобными для изучения предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- , поскольку их средние значения практически не зависели от скоростей охлаждения от 0,001 до 10 К/с, от массы (от 0,1 до нескольких грамм), от величины прогрева ΔT^+ жидкой фазы относительно T_L (от 10 до 60 градусов) и от времени изотермической выдержки расплава в течение нескольких часов. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары толщиной 0,2 мм, спай которой был погружен в образец. Погрешность измерения температуры составляла 0,5 К. Термограммы записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4. Кроме того, температуру контролировали электронным вольтметром В7-38. Достоверность результатов подтверждалась их повторяемостью при большом количестве последовательных термоциклов (до 20 на каждом образце) и совпадением реперных точек (температур плавления резорцина и пирокатехина) со справочными данными.

Для исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии использовали термоаналитический комплекс Du Pont 9900 в условиях линейного повышения температуры со скоростью 10°С/мин.

Кроме термических методов анализа в работе были использованы также методы ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX (разрешение 4 см⁻¹, аподизация Бира-Нортон). Рентгеновские дифрактограммы получены на приборе ДРОН-3 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении с никелевым фильтром в диапазоне углов от 6 до 60° при скорости вращения счетчика 2°/мин.

Результаты экспериментов

Исследованы смеси $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - 1,3_{100-x} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - 1,2_x$, где $x = 0$ (образец I — чистый резорцин), 10 (II), 18 (III), 25 (IV), 32 (V), 40 (VI), 45 (VII), 50 (VIII), 58 (IX), 65 (X), 75 (XI), 82 (XII), 90 (XIII), 100 мол.% П (XIV — чистый пирокатехин).

На основании кривых ДТА и ЦТА найдены значения температур ликвидус T_L и солидус T_S с разбросом $\pm 1,0 \div 2,0$ К. Эти сведения приведены в таблице 1.

Таблиця 1. Экспериментальные данные по температурам солидус T_S и ликвидус T_L , минимальным температурам T_{\min} в области переохлаждения, а также по средним предкристаллизационным физическим $\langle \Delta T_{\phi}^- \rangle$ и видимым $\langle \Delta T_{\epsilon}^- \rangle$ переохлаждениям относительно соответствующих температур T_L

№ образцов	Состав сплавов мол.%	T_S , К	T_L , К	$\langle T_{\min} \rangle$, К	$\langle \Delta T_{\phi}^- \rangle$, К	$\langle \Delta T_{\epsilon}^- \rangle$, К
I	Резорцин (Р)	383	383	323	60	36
II	90%Р + 10%П	329 – 333	378 – 380	320	59	32
III	82%Р + 18%П	329 – 334	374 – 376	316	59	28
IV	75%Р + 25%П	328 – 332	371 – 373	312	60	23
V	68%Р + 32%П	328 – 331	357 – 360	298	60	16
VI	60%Р + 40%П	329 – 333	348 – 349	286	62	9
VII	55%Р + 45%П	330 – 334	343 – 346	280	65	5
VIII (Э)	50%Р + 50%П	330 – 333	330 – 333	250	82	0
IX	42%Р + 58%П	330 – 334	350 – 353	283	69	4
X	35%Р + 65%П	332– 336	355 – 356	298	57	7
XI	25%Р + 75%П	331 – 335	360 – 362	325	36	11
XII	18%Р + 82%П	330– 333	365 – 366	333	32	19
XIII	10%Р + 90%П	330 – 334	371 – 373	247	31	25
XIV	Пирокатехин (П)	378	378	348	30	30

Данные, приведенные для точек T_L и некоторых точек T_S (для сплавов VI–X), совпали с результатами работы [4]. Недостаточное число точек T_S для сплавов II–V, IX–XIII в этой работе привело к неточному изображению линии солидус для этих сплавов.

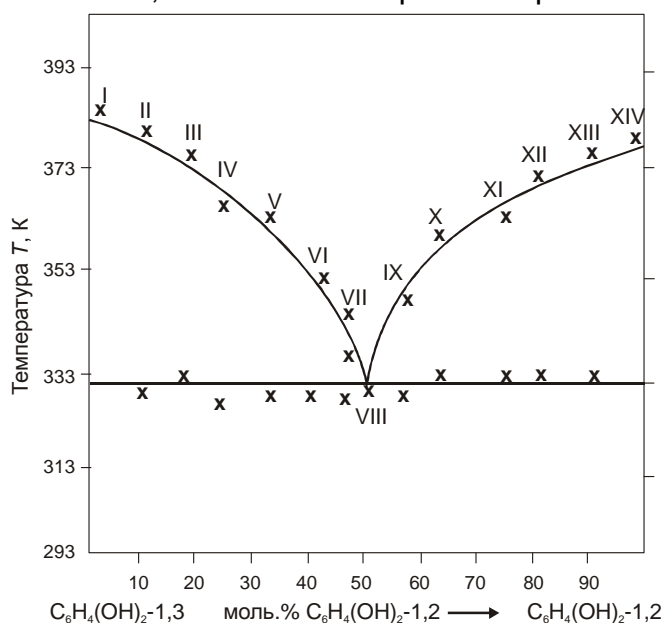


Рис. 1. Диаграмма состояния $C_6H_4(OH)_2 - 1,3 - C_6H_4(OH)_2 - 1,2$, построенная по экспериментальным точкам T_L и T_S

$C_6H_4(OH)_2 - 1,3 + 50\text{мол.}\% C_6H_4(OH)_2 - 1,2$ при температуре $T_{\text{Э}} \approx 332\text{К}$. Подобные диаграммы состояния характерны для бинарных смесей диоксибензолов (резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон) [5].

О наличии механических смесей в системе резорцин – пирокатехин при температурах T_S свидетельствуют также спектроскопические (табл. 2) и рентгеноструктурные (рис. 2) исследования и некоторые литературные данные [1].

Таблица 2. Результаты спектроскопических исследований в системе резорцин-пирокатехин

Состав	$\nu_{\max}(\text{KBr})/\text{см}^{-1}$
Резорцин	3240, 3200, 1620, 1500, 1390, 1310, 1160, 970, 850, 780, 750, 690, 550, 470
90% Р+10% П	3240, 3200, 1620, 1500, 1390, 1310, 1280, 1230, 1170, 1160, 1080, 970, 850, 780, 750, 690
50% Р+50% П	3440, 3280, 1610, 1520, 1490, 1470, 1360, 1280, 1260, 1240, 1180, 1170, 1150, 1100, 1040, 960, 850, 770, 760, 740, 680, 640, 550, 500
10% Р+90% П	3440, 3320, 3040, 1620, 1600, 1520, 1470, 1360, 1280, 1260, 1240, 1190, 1160, 1150, 1100, 1040, 960, 850, 780, 760, 740, 630, 500
Пирокатехин	3440, 3320, 3040, 1620, 1600, 1520, 1470, 1360, 1280, 1260, 1240, 1190, 1100, 1040, 850, 770, 760, 740, 630, 500

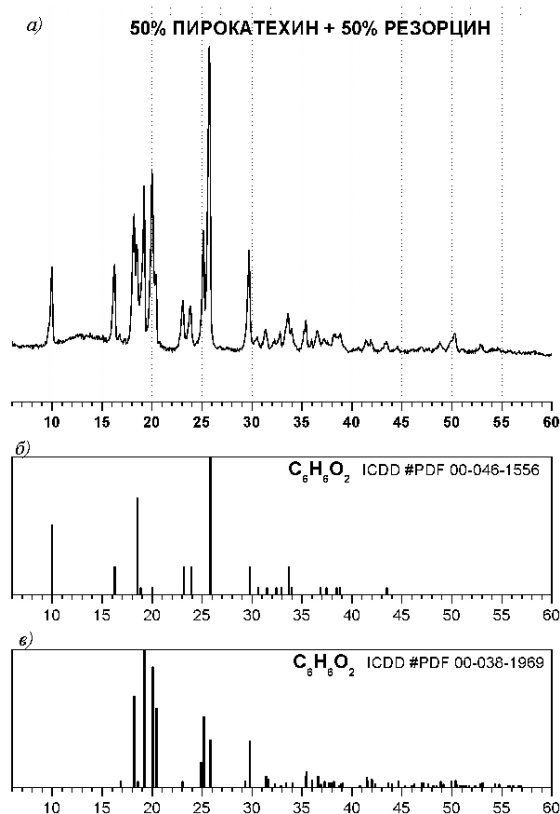


Рис. 2. Рентгенограмма (а) сплава $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - 1,3$ + 50% $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - 1,2$, эталонов $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - 1,3$ (б) и $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 - 1,2$ (в)

метастабильную область между линией ликвидус и линией, соединяющей точки T_{\min} (см. заштрихованную область).

На следующем этапе были изучены предкристаллизационные переохлаждения ΔT^- по кривым охлаждения образцов I–XIV. Исследования показали, что, например, для резорцина средняя величина $\langle \Delta T^- \rangle$ относительно температуры его плавления $T_L = 384,0\text{K}$ составила $\sim 63 \pm 5\text{K}$, а для пирокатехина $\sim 30 \pm 3\text{K}$ при $T_L = 378,0\text{K}$. При этом кристаллизация резорцина, пирокатехина и их сплавов носила адиабатный характер, сопровождаемая быстрым подъемом температуры от минимальной T_{\min} .

Средние минимальные температуры T_{\min} в области переохлаждений на момент кристаллизации образцов I–XIV занесены в таблицу 1 и показаны на рис. 3, что позволило установить

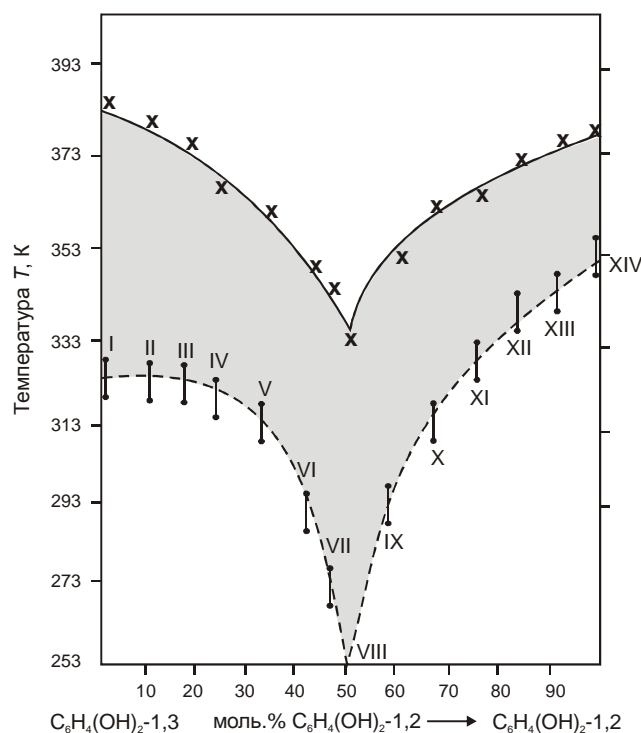


Рис. 3. Метастабильная область переохладений системы $C_6H_4(OOH)_2-1,3 - C_6H_4(OOH)_2-1,2$ относительно линии ликвидус

$C_6H_4(OH)_2-1,3$ подробно описан нами в работе [8].

Из рис. 3 видно сильное увеличение переохладения относительно линии ликвидус по мере увеличения концентрации второго компонента, как справа, так и слева. Необычность этого факта заключается в том, что обычно для бинарных сплавов имеет место иная картина — уменьшение переохладения по мере роста концентрации внедряемого компонента [6–7] вплоть до нуля при приближении к эвтектическому составу. Большое переохладение для сплава XIII (50% Р + 50% П) возможно связано с существованием кластеров, образующихся в жидком растворе при соединении молекул $C_6H_4(OH)_2-1,2$ и $C_6H_4(OH)_2-1,3$ друг с другом по механизму диполь-дипольного взаимодействия. Механизм кластерообразования между молекулами $C_6H_4(OH)_2-1,2$ и

Литература

1. Sharma B.L. Microstructures of binary organic eutectics / N.K. Sharma, P.S. Bassi // *Journal of Crystal Growth*. — 1984. — V. 67, Issue 3. — P. 633–638.
2. Александров В.Д. Исследование кинетики кристаллизации пирокатехина / В.Д. Александров, В.А. Постников // *Химия и химическая технология*. — 2005. — Т. 48, вып. 12. — С. 118–122.
3. Александров В.Д. Исследование переохладений при кристаллизации пирокатехина и резорцина / В.Д. Александров, В.А. Постников // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. — 2004. — Вып. 77. — С. 7–12.
4. Постников В.А. Кинетика кристаллизации низкомолекулярных органических веществ: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Постников Валерий Анатольевич. — Макеевка, 2005. — 221 с.
5. Щebetовская Н.В. Построение диаграмм состояния резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон методами термического анализа / Н.В. Щebetовская // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. — 2011. — Вып. 16(184). — С. 32–36.
6. Александров В.Д. Построение диаграммы состояния индий-сурьма по предкристаллизационным переохладениям / В.Д. Александров, М.Р. Раухман, В.И. Боровик и др. // *Известия РАН. Металлы*. — 1992. — № 6. — С. 184–195.
7. Александров В.Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn – Bi / В.Д. Александров, С.А. Фролова // *Расплавы*. — 2003. — № 3. — С. 14–21.
8. Александров В.Д. Водородные связи между молекулами $C_6H_4(OH)_2-1,2$ и $C_6H_4(OH)_2-1,3$ в смесях резорцина с пирокатехином в конденсированном состоянии / В.Д. Александров, Н.В. Щebetовская // *Вісник ДонНАБА. Сучасні будівельні матеріали*. — 2010. — В. 1(81). — С. 186–193.

© Александров В.Д., Щebetовская Н.В., 2011

Надійшла до редколегії 11.03.2011 г.