

环己酮与酚类化合物二元系的固液相平衡*

欧阳兴旺 车冠全 何 峰 张永清

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要 测制了 $x\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x)\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ 和 $x\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x)\text{m-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ 固液平衡相图, 此体系均形成 1: 固体化合物, 化合物熔点分别为 241.00 和 261.60 K. 2 个体系都由 2 个低共熔点组成. 前 1 个体系的低共熔点组成和温度分别为 $x=0.397$, $T=232.54$ K 和 $x=0.794$, $T=210.26$ K, 后 1 个体系为 $x=0.244$, $T=244.75$ K 和 $x=0.927$, $T=219.19$ K. 测得环己酮的晶型转变温度为 220.24 K. 可认为化合物是由于甲酚中羟基氢原子与环己酮中羰基氧原子通过氢键作用而形成.

关键词 相图, 固液平衡, 环己酮

分类号 O 642.42

相图与物质热力学性质十分密切. 固液相平衡是获得组分活度、熔化热、过量吉布斯自由能等许多热力学数据有效而重要的方法. 固液相平衡是研究分子间相互作用的重要手段, 可以研究固体化合物形成规律, 判断化合物的稳定程度. 当今溶液结构的研究需对溶液中分子间作用作大量的观察, 同时对分子间弱化学作用的研究在特殊精馏中也有着非常重要的指导作用, 固液平衡相图在冷冻结晶分离提纯中的应用是众所周知的.

曾进行多种二元系的固液相平衡研究, 如: 四氯化碳与含氧化合物^[1], 与含氮化合物^[2], 三氯甲烷与酮类化合物^[3], 水与胺类化合物^[4]等. 环己酮是质子受体, 酚是质子授体, 两者存在着特殊的相互作用, 为研究这种作用, 本研究测定了环己酮与邻甲基苯酚, 间甲基苯酚的二元系固液相平衡. 该研究国内外尚未见报道.

1 实验部分

1.1 试剂 环己酮为 AR, 间甲基苯酚为 CP, 均用精馏法提纯. 邻甲基苯酚为 AR, 用结晶法提纯. 提纯后保存于干燥器内备用. 根据凝固过程中凝固温度随凝固分数的变化测得上述各试剂纯度分别为^[5]: 99.92%, 99.81%, 99.83%, 其凝固点测定值分别为 244.31, 284.65, 304.02 K.

1.2 实验方法 仪器装置与文献 [1] 相同, 一级标准铂电阻温度计 (云南仪表厂) 与高精度电阻记录仪 (美国 Leeds and Northrup) 联合测定温度. 铂电阻温度计经厂家校正, 实验前后对测温系统作校检, 在实验范围内, 测温准确度为 ± 0.03 K. 以称重法配制各浓度溶液, 精度为 ± 0.0001 g. 物系熔点由温度-时间加热曲线确定, 液氮作冷冻剂, 熔点准确度为 ± 0.05 K.

* 国家自然科学基金 (29170168) 资助项目

收稿日期: 1997-07-24 欧阳兴旺, 男, 28岁, 讲师

2 结果与讨论

对 $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 和 $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 两个体系测定全范围 T_{mp} , 其固液平衡相图示于图 1.

在 $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 体系形成稳定化合物 $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, 其 T_{mp} 为 241.00 K, 两个低共熔点的组成和温度分别为 $x = 0.397$, $T = 232.54 \text{ K}$ 和 $x = 0.794$, $T = 210.26 \text{ K}$. 在 $x > 0.946$ 时, 测得环己酮晶型转变温度为 220.24 K.

在 $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 体系亦形成稳定化合物 $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, 其 T_{mp} 为 261.60 K, 两个低共熔点的组成和温度分别为 $x = 0.244$, $T = 244.75 \text{ K}$ 和 $x = 0.927$, $T = 219.19 \text{ K}$. 由于环己酮晶型转变温度与右边低共熔点的温度很相近, 实验中在本体系无法将它们区别开来.

本实验表明环状的 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ 能与酚类形成固体化合物. 可认为, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ 分子中的羰基氧原子与酚中羟基的氢原子通过氢键作用而形成上述固体化合物. 同时估计环己酮的环状结构仍是一种对形成化合物有利的因素.

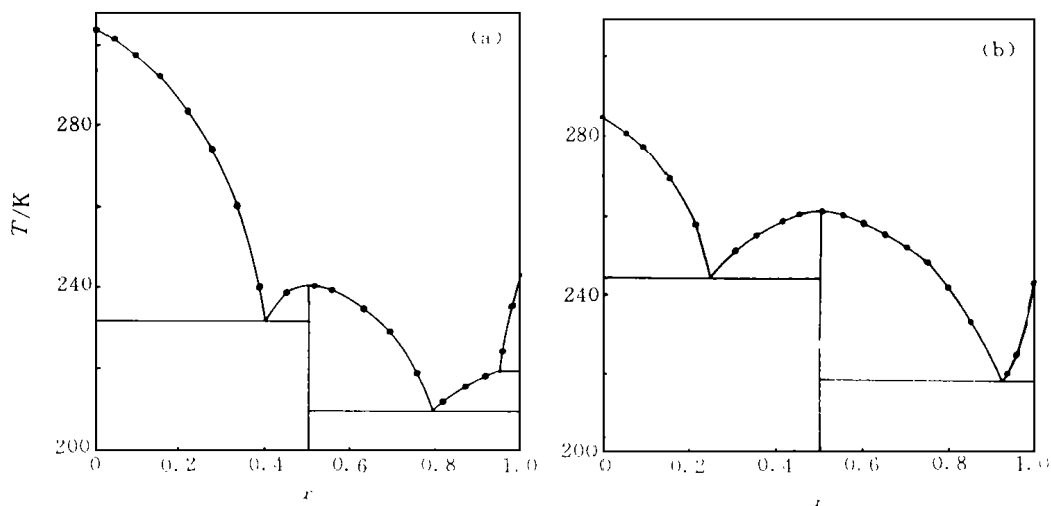


图 1 化合物 $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (a) 和 $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (b) 的相图

Fig. 1 Phase diagram of $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (a)
and $x \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + (1-x) m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ (b)

参 考 文 献

- 1 Che G Q, Luo S L, Huang Z Q. Solid and liquid phase equilibria in mixtures of tetrachloromethane with oxygen-containing compounds. Chinese Science Bulletin, 1995, 40: 133
- 2 Che G Q, Peng W L, Luo S L, et al. Solid and liquid phase equilibria in mixtures of tetrachloromethane with nitrogen-containing compounds. Chinese Science Bulletin, 1996, 41: 567
- 3 Che G Q, Huang Z Q, Li D, et al. (Solid+ liquid) phase equilibria and solid compound formation

in (trichloromethane+ cyclohexanone, or butanone, or 1-methyl-2-pyrrolidinone). J Chem Thermodynamics, 1996, 28: 159

- 4 Che G Q, Peng W L, Huang L G, et al. Solid and liquid phase equilibria and solid-hydrate formation in binary mixtures of water with amines. Science in China, 1997, 40: 491
- 5 车冠全, 古喜兰, 云逢存. 间二甲苯+ 对二甲苯二元系的固液相平衡. 化学通报, 1995 (6): 50

Solid and Liquid Phase Equilibria in Binary Mixtures of Cyclohexanone with Cresols

Ouyang Xingwang* Che Guanquan He Feng Zhang Yongqing

Abstract (Solid+ liquid) phase diagrams were constructed for cyclohexanone+ *o*-cresol, or *m*-cresol, solid addition compounds form with the empirical formula: $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, T_{mp} of the compounds are 241.00 and 261.60 K, respectively. The eutectics are at $x=0.397$, $T=232.54$ K and $x=0.794$, $T=210.26$ K in $x\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}+(1-x)o\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$. The eutectics are at $x=0.244$, $T=244.75$ K and $x=0.927$, $T=219.19$ K in $x\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}+(1-x)m\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$. The solid-phase transition temperature for $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ is 220.24 K. Compound formation is attributed to hydrogen bonding between the carbonyl oxygen in cyclohexanone and hydroxyl hydrogens in phenol.

Keywords phase diagram, (solid+ liquid) equilibrium, cyclohexanone

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China