

氯仿、硝基苯与三甲苯异构体的过量摩尔体积^{*}

陆贵增¹, 欧阳钢锋¹, 邓桂茹², 杨洋溢¹, 黄钟奇¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 天津武警医学院化学教研室, 天津 300162)

摘 要: 在 298.15 K 下, 用振动管密度计在全浓度范围内测量了氯仿、硝基苯分别与均三甲苯、偏三甲苯构成的二元液体混合物的过量摩尔体积 V^E 。其中氯仿与均、偏三甲苯的 V^E 为正值, 且均三甲苯 > 偏三甲苯; 硝基苯与均、偏三甲苯的 V^E 为负值, 且偏三甲苯 > 均三甲苯。

关键词: 过量摩尔体积; 振动管密度计; 三甲苯; 氯仿; 硝基苯

中图分类号: O642.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 02-0055-04

三甲苯中均三甲苯、偏三甲苯是用途广泛的精细化工重要原料, 利用价值很高。液体与液体混合物的热力学性质和传递性质, 可用于了解液体和液体混合物组分分子间的相互作用, 也用于传热、传质、流体流动等方面的研究。在研究混合三甲苯的特殊分离技术时, 为获得溶剂与混合三甲苯各异构体分子间相互作用的信息, 测量了氯仿、硝基苯分别与均三甲苯、偏三甲苯在 298.15 K 时的二元混合物的过量摩尔体积 V^E , 并对实验结果进行了讨论。本文所报道的过量摩尔体积 V^E 数据, 未见文献报道。

1 实验部分

1.1 试剂

氯仿用国产 AR 试剂, 经高效精馏柱精馏, 取中间馏分; 硝基苯 (NB): 上海化学试剂公司, AR 试剂; 均、偏三甲苯: 美国 ACROS 公司, AR 试剂; 经 PE Auto system XL 气相色谱分析, 氯仿、硝基苯、均三甲苯、偏三甲苯的纯度 ($w/\%$) 分别为 99.74、99.92、99.30、99.20。所有试剂均用 0.4 μm 分子筛干燥并存放于干燥器中备用。

各试剂在 298.15 K 时的密度, 用 Anton Paar DMA4500 型振动管密度计测定, 折光率用 Abbe 折光仪测定, 其结果与文献值同列于表 1。

1.2 实验方法

氯仿、硝基苯分别与均三甲苯、偏三甲苯共 4 个二元液体混合物在 298.15 K 的密度用 Anton Paar DMA4500 型振动管密度计测定^[9], 仪器内置恒温精

表 1 298.15 K 时纯液体的密度和折光率

Tab 1 Densities and refractive indexes
of pure liquids at 298.15 K

纯液体	$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$		n_D	
	实验值	文献值	实验值	文献值
氯仿	1.47924	1.47925 ^[1]	1.4428	1.4430 ^[5]
硝基苯	1.19819	1.19821 ^[2]	1.5521	1.5526 ^[6]
均三甲苯	0.86108	0.86109 ^[3]	1.4970	1.49684 ^[7]
偏三甲苯	0.87166	0.87174 ^[4]	1.5029	1.50250 ^[8]

度为 ± 0.01 K。每次测定前用干燥空气和二次蒸馏水对密度计进行校正, 精确至 $1 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 误差为 $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。空气与水的密度测定值 (文献值), 在 298.15 K 时分别为 $0.00118 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.001184 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[10]}$), $0.99704 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($0.997043 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3[11]}$)。二元液体混合物的摩尔分数浓度用称量法配制, 电子天平称准至 0.0001 g, 摩尔分数误差为 ± 0.0001 。

2 结果和讨论

二元液体混合物的 $V^E / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 用下式计算:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (1)$$

式中, x_1 、 x_2 、 M_1 、 M_2 、 ρ_1 、 ρ_2 分别为组分 1 和 2 的摩尔分数、摩尔质量、密度, ρ 为溶液的密度。

V^E 与物质的摩尔分数 x 的数据, 用 Redlich-Kister 方程拟合^[12]

* 收稿日期: 2003-09-27

基金项目: 国家 973 计划资助项目 (G2000026302)

作者简介: 陆贵增 (1974 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 黄钟奇; E-mail: ceshzq@zsu.edu.cn

$$V^E = x(1-x) \sum_{i=0}^k A_i (2x-1)^i \tag{2}$$

式中, A_i 为方程的拟合系数。

标准偏差 σ_{V^E} 采用下式计算

$$\sigma_{V^E} = \left[\frac{\sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2}{n_{\text{exp}} - n} \right]^{1/2} \tag{3}$$

式中, V_{exp}^E 是过量摩尔体积的实验值, V_{cal}^E 是由方程(2) 计算出来的拟合值, n_{exp} 是取点数目, n 是方程

拟合系数的数目。
各体系的密度、过量摩尔体积 V^E 的实验值列于表 2; 各体系的拟合系数列于表 3; 图 1 为 298. 15 K 时各二元体系的实验值及拟合得到的光滑曲线。
从图 1 可知, 在 298. 15 K 时氯仿与均三甲苯、偏三甲苯的 V^E 均为正值, 硝基苯与均三甲苯、偏三甲苯的 V^E 均为负值。在等摩尔组成时, 氯仿与均、偏三甲苯 V^E 值的大小顺序为: 均三甲苯> 偏

表 2 298. 15 K 时各体系的密度和过量摩尔体积的实验值

Tab 2 Densities experimental excess molar volumes for various systems at 298. 15 K

体 系	x	ρ	V^E	x	ρ	V^E	x	ρ	V^E
		(g°cm ⁻³)	(cm ³ °mol ⁻¹)		(g°cm ⁻³)	(cm ³ °mol ⁻¹)		(g°cm ⁻³)	(cm ³ °mol ⁻¹)
x 均三甲苯+ (1- x) 氯仿	0. 0000	1. 47924	0. 000	0. 3490	1. 17393	0. 683	0. 7000	0. 97983	0. 501
	0. 0498	1. 42523	0. 156	0. 4000	1. 14056	0. 701	0. 7504	0. 95742	0. 438
	0. 0997	1. 37515	0. 295	0. 4493	1. 11023	0. 697	0. 7769	0. 94615	0. 393
	0. 1511	1. 32768	0. 411	0. 5001	1. 08086	0. 677	0. 8493	0. 91661	0. 282
	0. 2000	1. 28560	0. 507	0. 5497	1. 05368	0. 652	0. 8997	0. 89726	0. 186
	0. 2499	1. 24563	0. 583	0. 5996	1. 02789	0. 608	0. 9507	0. 87847	0. 094
	0. 2990	1. 20891	0. 644	0. 6499	1. 00316	0. 562	1. 0000	0. 86108	0. 000
x 偏三甲苯+ (1- x) 氯仿	0. 0000	1. 47924	0. 000	0. 3501	1. 18260	0. 463	0. 7004	0. 99032	0. 367
	0. 0506	1. 42667	0. 110	0. 3996	1. 15060	0. 480	0. 7493	0. 96867	0. 318
	0. 0999	1. 37916	0. 201	0. 4500	1. 11995	0. 486	0. 7992	0. 94760	0. 261
	0. 1508	1. 33358	0. 281	0. 5003	1. 09105	0. 476	0. 8500	0. 92708	0. 201
	0. 2006	1. 29215	0. 340	0. 5499	1. 06410	0. 461	0. 8995	0. 90800	0. 138
	0. 2500	1. 25356	0. 392	0. 5998	1. 03830	0. 441	0. 9506	0. 88909	0. 077
	0. 2996	1. 21729	0. 432	0. 6502	1. 01368	0. 405	1. 0000	0. 87166	0. 000
x 均三甲苯+ (1- x) 硝基苯	0. 0000	1. 19819	0. 000	0. 3497	1. 05888	-0. 328	0. 7004	0. 94429	-0. 338
	0. 0508	1. 17597	-0. 057	0. 4001	1. 04106	-0. 352	0. 7487	0. 93008	-0. 311
	0. 1006	1. 15492	-0. 109	0. 4481	1. 02456	-0. 371	0. 7998	0. 91535	-0. 265
	0. 1500	1. 13479	-0. 169	0. 5003	1. 00709	-0. 384	0. 8500	0. 90128	-0. 214
	0. 2000	1. 11488	-0. 212	0. 5496	0. 99100	-0. 383	0. 8995	0. 88769	-0. 153
	0. 2498	1. 09562	-0. 251	0. 5996	0. 97513	-0. 381	0. 9493	0. 87435	-0. 082
	0. 3005	1. 07674	-0. 294	0. 6501	0. 95951	-0. 367	1. 0000	0. 86108	0. 000
x 偏三甲苯+ (1- x) 硝基苯	0. 0000	1. 19819	0. 000	0. 3505	1. 06322	-0. 236	0. 7001	0. 95260	-0. 257
	0. 0503	1. 17695	-0. 040	0. 4002	1. 04625	-0. 259	0. 7502	0. 93825	-0. 231
	0. 1003	1. 15659	-0. 081	0. 4501	1. 02963	-0. 272	0. 8002	0. 92431	-0. 204
	0. 1508	1. 13661	-0. 121	0. 5001	1. 01340	-0. 281	0. 8491	0. 91095	-0. 161
	0. 2001	1. 11768	-0. 154	0. 5502	0. 99760	-0. 285	0. 9008	0. 89716	-0. 113
	0. 2503	1. 09896	-0. 184	0. 6011	0. 98192	-0. 281	0. 9507	0. 88418	-0. 059
	0. 2996	1. 08116	-0. 216	0. 6511	0. 96692	-0. 271	1. 0000	0. 87166	0. 000

表 3 各体系对于方程(2)的拟合系数 A_i 和标准偏差 σ_{V^E}

Tab 3 The coefficients A_i and standard deviation σ_{V^E} in the equation (2)

体系	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	σ_{V^E}
x 均三甲苯+(1- x) 氯仿	2. 7235	0. 9652	0. 0495	-0. 8353	-0. 1947	0. 7242	0. 0028
x 偏三甲苯+(1- x) 氯仿	1. 9179	0. 3963	-0. 1620	0. 0917	0. 1977	-0. 0818	0. 0028
x 均三甲苯+(1- x) 硝基苯	-1. 5303	0. 2921	0. 1164	-0. 0678	-0. 0226	0. 0859	0. 0026
x 偏三甲苯+(1- x) 硝基苯	-1. 1234	0. 2511	0. 0043	0. 0053	0. 0937	-0. 0553	0. 0017

三甲苯; 而硝基苯与均三甲苯、偏三甲苯 V^E 值的大小顺序为: 偏三甲苯 $>$ 均三甲苯。

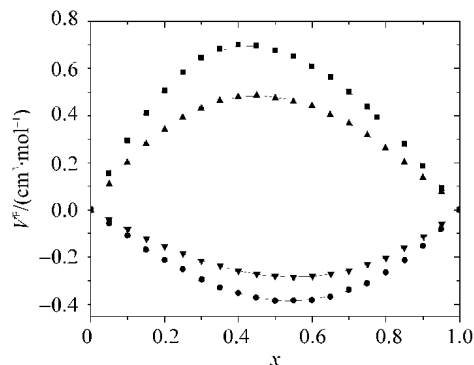


图1 298.15 K 时氯仿、硝基苯与均、偏三甲苯二元液体混合物的 V^E-x 图

Fig 1 Excess molar volumes for the binary mixtures at 298.15 K

- x 均三甲苯 + $(1-x)$ 氯仿;
- ▲ x 偏三甲苯 + $(1-x)$ 氯仿;
- x 均三甲苯 + $(1-x)$ 硝基苯;
- ▼ x 偏三甲苯 + $(1-x)$ 硝基苯

对于二元液体混合物 V^E 的贡献主要有物理作用、弱化学作用和结构作用。物理作用主要是色散力对 V^E 产生正值的贡献; 弱化学作用主要是通过氢键或电荷转移作用形成络合物, 对 V^E 产生负值的贡献; 结构作用主要是由于空间位阻, 对 V^E 产生正值的贡献。

氯仿与均、偏三甲苯构成的二元液体混合物的 $V^E > 0$, 显然其物理作用是主要的。这可能是氯仿与均、偏三甲苯混合时, 导致氯仿分子间偶极-偶极作用破裂, 宏观上表现出混合后体积增大; 偏三甲苯为弱极性分子, 均三甲苯是非极性分子, 氯仿分子更易进入偏三甲苯分子的间隙, 导致氯仿与均三甲苯二元液体混合物对 V^E 的贡献大于氯仿与偏三甲苯液体混合物对 V^E 正值的贡献; 因此, $V_{均三}^E > V_{偏三}^E$ 。

对于硝基苯与均、偏三甲苯二元液体混合物其 $V^E < 0$, 说明弱化学作用起主导作用。因为硝基苯是良好的电子受体, 均、偏三甲苯是良好的电子授体, 二者混合易形成电荷转移络合物, 这种弱化学作用的结果导致分子间的间距缩小, 对 V^E 产生负值的贡献, 宏观上表现出混合后体积收缩。由于偏三甲苯的空间位阻较均三甲苯大, 它对 V^E 产生正值贡献也大。因此, 硝基苯与均、偏三甲苯二元液体混合物的 V^E 均为负值, 顺序为 $V_{偏三}^E > V_{均三}^E$ 。

参考文献:

- [1] 龚桦, 姜永基, 王贻, 等. 某些 Lewis 碱与 CCl_4 和 $CHCl_3$ 在 298.15 K 的过量体积[J]. 物理化学学报, 1991(7): 49—55.
- [2] TAPPER M, BLRNBAUM C S, WAKSLAK R, et al. Molar volumes of binary solutions of nitrobenzene in halogenated and nonhalogenated solvents[J]. J Chem Eng Data, 1984, 29: 460—463.
- [3] WILHELM E, FARADJZADEH A, GROLLIER J P E. Molar excess heat capacities and excess volumes of 1, 2-dichloroethane + cyclooctane, + mesitylene, and + tetrachloromethane[J]. J Chem Thermodynamics, 1979, 11: 979—984.
- [4] ANDRZEJ ANDERKO. Excess volumes of (phenol + butylbenzene or propylbenzene or isopropylbenzene or 1, 2, 4-trimethylbenzene or ethylbenzene) at 318.15 and 348.15 K[J]. J Chem Thermodynamics, 1990, 22: 55—60.
- [5] AMINABHAVI T M, PATIL V B. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of ethenylbenzene with N, N-dimethylacetamide, tetrahydrofuran, N, N-dimethylformamide, 1, 4-dioxane, dimethylsulfoxide, chloroform, bromoform, and 1-chloro-naphthalene in the temperature interval (298.15 ~ 308.15 K)[J]. J Chem Eng Data, 1998, 43: 497—503.
- [6] VISWANATHAN S, RAO M A, PRASAD D H L. Densities and viscosities of binary liquid mixture of anisole or methyl tert-butyl ether with benzene, chlorobenzene, benzonitrile, and nitrobenzene[J]. J Chem Eng Data, 2000, 45: 764—770.
- [7] SURL S K. Thermodynamic properties of solutions containing an aliphatic amine. 2. excess volumes of binary mixtures of triethylamine with 12 hydrocarbons at 313.25 K[J]. J Chem Eng Data, 1980, 25: 390—393.
- [8] ABSOOD A H, TUTUNJI M S, HSU K Y, et al. The density and enthalpy of mixing of solution acetonitrile and of dimethyl sulfoxide with several aromatic hydrocarbons[J]. J Chem Eng Data, 1976, 21(3): 304—308.
- [9] 黄钟奇, 刘法强, 陈勇, 等. 桉叶素与三氯甲烷、四氯化碳的过量体积[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, 39(4): 66—69.
- [10] 迪安 J A. 兰氏化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [11] BETTIN H, SPIEWECK F. Die dichte des wassers als funktion der temperatur nach einfuehrung der internationalen temperaturskala von 1990[J]. PTB-Mit, 1990, 100: 195—196.
- [12] RIDLICH O, KISTER A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions[J]. Ind Eng Chem, 1948, 40: 345—348.

Excess Molar Volumes of Binary Liquid Mixtures of Trichloromethane or Nitrobenzene with 1, 3, 5-Trimethylbenzene and 1, 2, 4-Trimethylbenzene at 298.15 K

LU Gui zeng¹, OUYANG Gang feng¹, DENG Gui ru², YANG Yang yi¹, HUANG Zhong qi¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Department of Chemistry, Medical College of Chinese People's Armed Police Forces, Tianjin 300162, China)

Abstract: The excess molar volumes V^E of {trichloromethane + 1, 3, 5 trimethylbenzene, trichloromethane + 1, 2, 4 trimethylbenzene, nitrobenzene + 1, 3, 5 trimethylbenzene, nitrobenzene + 1, 2, 4 trimethylbenzene} were determined in the whole range of composition using a vibrating tube densimeter at 298.15 K. Excess molar volumes V^E are positive for mixtures of trichloromethane with trimethylbenzene. The V^E values at equimolar concentrations of trichloromethane follow the order 1, 3, 5 trimethylbenzene > 1, 2, 4 trimethylbenzene. The V^E values of {nitrobenzene + trimethylbenzene} are negative. The V^E values at equimolar concentrations of nitrobenzene follow the order 1, 2, 4 trimethylbenzene > 1, 3, 5 trimethylbenzene.

Key words: excess molar volumes; vibrating tube densimeter; trimethylbenzene; trichloromethane, nitrobenzene

(上接第 54 页)

Recent Advances and Coordinating Characters of Gd (III) Complexes with Amino Carboxylic Ligands

LÜ Xing qiang, CHEN Chun long, ZHANG Li, ZHANG Qian, KANG Bei sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Coordinating characters and thermodynamic stabilities of gadolinium (III) complexes with acyclic, cyclic amino carboxylic ligands or naturally occurring polymers were discussed, and the newest advances of the possible application of these complexes as MRI contrast agents were reviewed.

Key words: gadolinium (III); amino carboxylic ligands; magnetic resonance imaging (MRI); contrast agents (CA)