

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ: СЕРНАЯ КИСЛОТА —
УКСУСНАЯ КИСЛОТА.

М. Усанович и А. Наумова

Лаборатория физической химии Сибирского Физико-технического института

Цель и содержание работы

Растворы уксусной кислоты в серной кислоте по методу криоскопии и по электропроводности исследовал Гантцш.¹ Установленные им факты он толкует, предполагая существование соединения $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; это соединение („сульфат ацетиля“) аналогично, по Гантцшу, бисульфату аммония. Таким образом Гантцш² рассматривает уксусную кислоту в данной системе как слабое основание и приписывает гипотетическому соединению $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ солеобразный характер.

Текучесть системы H_2SO_4 — CH_3COOH была изучена Друккером и Касселем³ при температурах 15° и 76,5°. Если пересчитать данные Друккера и Касселя на внутреннее трение, то получающиеся изотермы внутреннего трения проходят через пологий максимум, приблизительно приходящийся на эквимолекулярный состав. Как известно, максимум внутреннего трения указывает на образование соединения между компонентами; однако по данным Друккера и Касселя очень трудно сделать определенное заключение о составе соединения, образующегося в данной системе, так как измерения Друккера и Касселя произведены с небольшим (5) числом концентраций, вследствие чего местоположение максимума не определяется с достаточной степенью точности. Общий вид изотерм Друккера и Касселя заставляет думать, что система относится к типу так называемых иррациональных; по установленному Н. С. Курнаковым правилу, на изотермах этого типа максимум сдвинут (тем сильнее, чем выше температура) от ординаты, отвечающей составу образующегося соединения, в сторону компонента, обладающего большим внутренним трением. В данной системе таким компонентом является серная кислота; следовательно можно предполагать, что образующееся соединение содержит H_2SO_4 меньше, чем 50 молекулярных процентов.

Указание на соединение $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, существование которого предполагает Гантцш, находим также у Кендала,⁴ получившего диаграмму плавкости этой системы, но не опубликовавшего своих данных; однако Лерману⁵ не удалось получить это соединение в кристаллическом состоянии.

В недавно появившейся работе Голла и Воджа⁶ приведены результаты чрезвычайно тщательных измерений электропроводности данной системы; американские исследователи получили изотерму 25°, полное истолкование которой они считают невозможным. Обсуждая полученные ими результаты, Голл и Водж рассматривают область высокой концентрации серной кислоты как раствор в серной кислоте электролита CH_3COOH , а область преобладания уксусной кислоты — как раствор электролита H_2SO_4 . Повышение электропроводности в этих областях они объясняют увеличением диссоциации электролита с разведением, — а размытый минимум электропроводности в центральной части кривой — высокой вязкостью растворов в этой области концентрации.

В работе, которая по времени напечатания ее не могла быть известна Голлу и Воджу, Усанович и Терпугов⁷ указали, что изотермы удельной электропроводности могут иметь различный ход в зависимости от температуры, а поэтому на ходу одной только

¹ A. Hantzsch, Z. phys. Ch. 61, 295, 1907.

² Hantzsch, Ber. 58, 941, 1925. A. Bergius, Z. phys. Ch. 72, 338, 1910.

³ Drucker u. Kassel, Z. phys. Ch. 76, 367, 1911.

⁴ Kendall, J. Amer. Chem. Soc. 43, 1826, 1921.

⁵ Lehman, Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 18, 187, 1926.

⁶ Hall u. Voge, J. Amer. Chem. Soc. 55, 239, 1933.

⁷ Ж. О. Х. 2, 447, 1932.

изотермы невозможно сделать заключение о взаимоотношении между компонентами раствора и о природе электролита в той или иной системе. Для полной характеристики системы необходимо изучение измерения электропроводности с температурой, вычисление температурного коэффициента и построение графика зависимости его от концентрации.

В ряде работ нашей лаборатории эта точка зрения была подтверждена, и было установлено, что химическое взаимодействие между компонентами системы резко отражается на ходе температурного коэффициента. Составу образующегося соединения на диаграмме зависимости температурного коэффициента от концентрации отвечает максимум (или вообще особенная точка).

Мы решили применить этот метод к изучению и объяснению данной системы. С этой целью нами была изучена удельная электропроводность при температурах 0° , -10° , -20° , -30° .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Безводные H_2SO_4 и CH_3COOH готовились и очищались по способам, принятым в нашей лаборатории для этих препаратов.¹

Измерения электропроводности производились в сосудике, описанном в работе Усановича и Терпугова, с игольчатыми платинированными электродами с емкостью — 1,443. В таблице 1 сведены результаты измерений; на рис. 1 изо-

ТАБЛИЦА 1

№	Молек. %	K_0	K_{10}	K_{20}	K_{30}	C_{0-30}
1	23,78	0,00461	0,00679	0,01076	0,01567	0,0799
2	26,79	0,00371	0,00682	0,01061	0,01608	0,1112
3	32,28	0,00351	0,00635	0,01060	0,01615	0,1120
4	34,03	0,00342	0,00634	0,01057	0,01644	0,1270
5	37,69	0,00327	0,00604	0,01014	0,01565	0,1261
6	41,56	0,00337	0,00622	0,01048	0,01624	0,1273
7	51,67	0,00472	0,00840	0,01360	0,02057	0,1145
8	55,41	0,00652	0,01114	0,01765	0,02542	0,0966
9	67,85	0,01851	0,02590	0,03656	0,05115	0,0588
10	69,94	0,02071	0,03014	0,04268	0,05628	0,0572
11	73,48	0,02807	—	—	—	—
12	81,97	0,03963	0,05536	0,07330	0,09339	0,0452
13	83,64	—	—	0,08191	—	—
14	90,40	0,04793	0,06423	0,08969	0,15170	0,0717
15	94,16	0,04065	0,05794	0,07848	0,09486	0,0444

бражен ход удельной электропроводности в зависимости от состава при температурах 0° , -10° , -20° , -30° . На оси абсцисс отложены молекулярные проценты H_2SO_4 , а на оси ординат $K \cdot 10^4$. Пунктирной линией обозначена изотерма Голла и Воджа. Из чертежа видно, что общий ход всех изотерм одинаков; изотерма Голла и Воджа, относящаяся к 25° , в части, примыкающей к серной кислоте, лежит несколько ниже нашей изотермы 20° , пересекается с ней около 70 молекулярных процентов H_2SO_4 и на остальном протяжении лежит выше. Вероятно, это расхождение числовых данных вызвано тем, что Голл и Водж достигли исключительной степени чистоты уксусной кислоты и довели собственную ее электропроводность до минимального значения $1,05 \cdot 10^{-8}$ (т. пл. $16,65^\circ$); всю работу они произвели с уксусной кислотой с т. пл. $16,63^\circ$ и электропроводностью $3 \cdot 10^{-8}$. Нам не удалось получить препарат с т. пл. выше $16,6^\circ$; электропроводность нашего препарата $K \leq 1 \cdot 10^{-7}$; мы сочли возможным удовлетвориться этим значением,

так как и другие исследователи, в том числе Вальден,¹ пользовались препаратом, собственная электропроводность которого была не ниже полученной нами. Температурный коэффициент электропроводности нашей системы на всем протяжении исследованных концентраций положителен и характеризуется необыкновенно высокими абсолютными значениями. Между 23% и 34% H_2SO_4 величина температур-

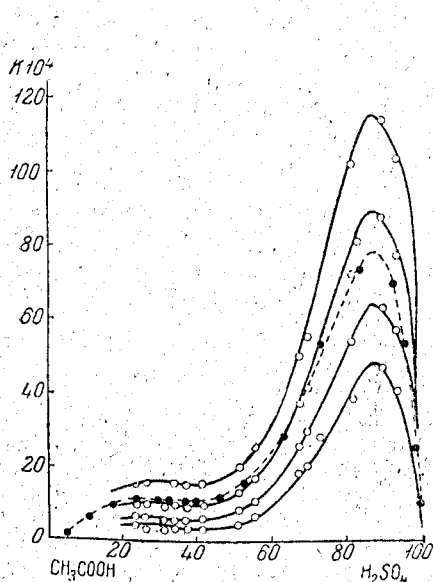


Рис. 1.

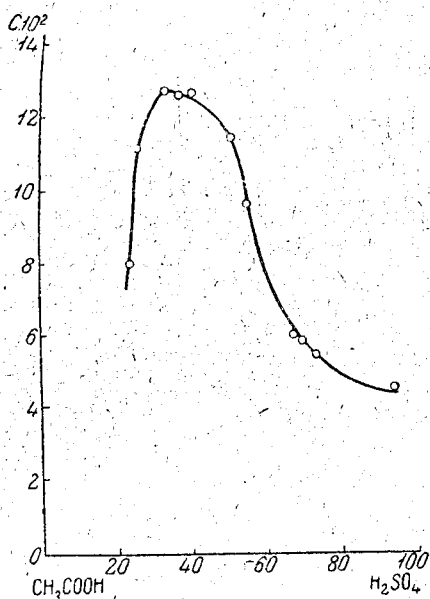


Рис. 2.

ного коэффициента очень быстро возрастает (с 8% до 12,7%), достигая максимального значения около 33% (рис. 2), а затем с дальнейшим увеличением концентрации H_2SO_4 температурный коэффициент уменьшается, принимая наименьшее значение (4,4%) при самой высокой из измеренных концентраций H_2SO_4 (94%). Температурный коэффициент собственной электропроводности H_2SO_4 , по измерениям одного из нас,² равен 0,0534.

ТАБЛИЦА 2

Молек. %	d_0	d_{10}	d_{20}	d_{30}
100	1,8513	1,8409	1,8305	1,8205
75,99	1,7340	1,7240	1,7170	1,7070
69,97	1,6985	1,6886	1,6800	1,6720
49,94	1,5555	1,5450	1,5367	1,5275
33,43	1,4090	1,3980	1,3880	1,3770
25,04	1,3370	1,3250	1,3104	1,3056
0	1,0697	1,0593	1,0491	1,0392

Для вычисления молекулярной электропроводности нами были произведены определения удельных весов растворов нескольких концентраций; результаты этих измерений приведены в таблице 2. По этим данным, при помощи интерполяции, были получены удельные веса для тех концентраций, к которым относятся наши измерения электропроводности.

¹ P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, 71, 1924.

² М. Усанович, Ж. О. Х. 4, 225, 1934.

Молекулярная электропроводность была рассчитана в двух предположениях: 1) электролит — H_2SO_4 и 2) электролит — CH_3COOH . Результаты вычислений приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№	$\nu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\mu_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$\nu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}$
1	312,5	1,544	59,64	0,2948
2	271,2	1,0060	60,78	0,2253
3	217,0	0,7622	63,28	0,2223
4	203,1	0,6940	64,09	0,2190
5	179,3	0,5866	66,36	0,2171
6	158,9	0,5356	69,14	0,2330
7	121,4	0,5733	79,41	0,3750
8	111,1	0,7243	84,46	0,5506
9	85,94	1,591	117,60	2,436
10	77,60	2,178	131,50	3,692
11	67,60	2,679	188,00	7,451
12	6,1	2,8765	344,4	16,51
13	58,89	2,313	561,1	22,81

Зависимость молекулярной электропроводности H_2SO_4 от разведения изображена на рис. 3. Кривая молекулярной электропроводности круто поднимается от собственной электропроводности H_2SO_4 , проходит через резкий максимум при разведении $\sim 0,06$ л, падает до $\mu = 0,5$ при $V \sim 0,15$ и с дальнейшим разведением медленно возрастает. В общем кривая имеет типично аномальный ход.

Кривая для CH_3COOH , как электролита, непрерывно возрастает, начиная

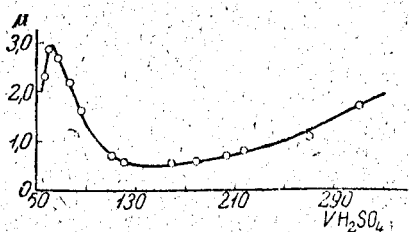


Рис. 3.

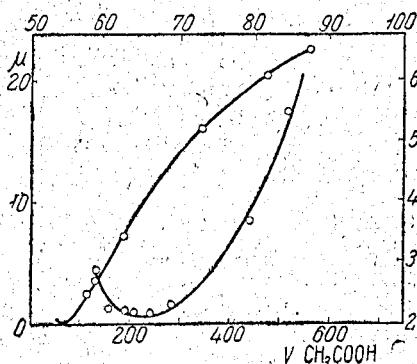


Рис. 4.

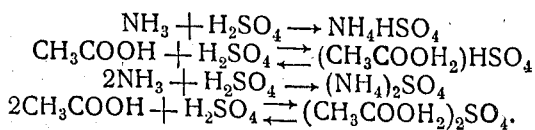
с $V = 0,075$, и имеет вид, приближающийся с нормальным. Однако в области еще меньших разведений и эта кривая аномальна, как это видно из рис. 4, на котором изображена вся кривая и отдельно левая ее часть в увеличенном масштабе.

Обсуждение результатов

Полученные нами кривые удельной электропроводности проходят, как и кривая Голла и Воджа, через размытый минимум, имеющий по видимому тенденцию при понижении температуры принять более резко выраженный характер и приблизиться к ординате, отвечающей 33 молекулярным процентам H_2SO_4 . Минимум удельной электропроводности двойной системы служит вообще доказательством того, что электролитом является определенное соединение между компонентами; при этом минимум обозначается на кривых тем резче, чем менее подвержено это комплексное соединение тепловому распаду. Поэтому можно думать, что в нашей системе ход кривых удельной электропроводности также обусловлен образованием

соединения между компонентами, причем, по мере повышения температуры, равновесие между соединением и компонентами сдвигается в сторону уменьшения количества соединения. Кривая температурного коэффициента (рис. 2) дает вполне определенное подтверждение образования соединения между H_2SO_4 и CH_3COOH . При этом чрезвычайно интересным является то обстоятельство, что максимум температурного коэффициента не приходится на эквимолекулярное соотношение, а лежит около 33 молекулярных процентов. Следовательно, состав нашего соединения не $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, а $2 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$. Тем не менее наши данные не говорят против существования соединения $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; скорее, наоборот, мы можем в своих результатах найти некоторое подтверждение существования и этого соединения. Так, на кривой температурного коэффициента электропроводности мы на ряду с максимумом имеем несомненный перегиб, который приходится на концентрацию, близкую к 50 молекулярным процентам.

Таким образом, проводя подобно Гантцшу аналогию между CH_3COOH , как слабым основанием, и NH_3 , мы можем написать:



Существование „средней“ соли слабого основания и сильной кислоты представляется нам совершенно естественным; было бы, наоборот, удивительно, если бы такое слабое основание как CH_3COOH давало лишь кислый сульфат. Аналогичный случай мы имели в системе серная кислота — нитробензол.¹

Полученные нами кривые молекулярной электропроводности также подтверждают, что зависимость электропроводности нашей системы от концентрации связана с образованием соединения между компонентами, а не зависит от разбавления электролита H_2SO_4 . Как мы уже видели, кривая молекулярной электропроводности, рассчитанная в предположении, что H_2SO_4 — электролит нашей системы, является типичной аномальной кривой и очень похожа на кривую, которую Саханов² построил на основании своей теории аномальной диссоциации. Кривая, построенная в обратном предположении, т. е. в расчете на уксусную кислоту как на электролит, нормальна на всем своем протяжении, за исключением области наибольших изученных нами концентраций уксусной кислоты. При рассмотрении кривой (рис. 4) становится совершенно очевидным, что с дальнейшим уменьшением разведения молекулярная электропроводность должна еще возрасти с тем, чтобы в самом начале своем резко упасть до собственной электропроводности CH_3COOH . Таким образом полная, т. е. доведенная до 100% CH_3COOH , кривая имеет приблизительно такой же ход, как кривая, изображенная на рис. 3 и следовательно также аномальна.

Из изложенного следует, что с толкованием кривой удельной электропроводности, которое пытаются дать Голл и Водж, никак нельзя согласиться. По мнению этих авторов ход кривой удельной электропроводности объясняется тем, что в одной части кривой мы имеем раствор H_2SO_4 в CH_3COOH , в другой части, наоборот, раствор CH_3COOH в H_2SO_4 . Не говоря уже о произвольности и априорной сомнительности такого толкования, мы а posteriori видим, что оно неудовлетворительно.

Минимум удельной электропроводности Голл и Водж объясняют тем, что в области концентрации, отвечающей этому минимуму, система обладает максимальным внутренним трением. Чтобы элиминировать этот фактор, мы интерполировали по нашим данным электропроводность при 15° и помножили полученные зна-

¹ См. предыдущую статью.

² A. Sachanow, Z. phys. Ch. 83, 129, 1913.

чения K на соответствующие величины внутреннего трения; последние были получены также путем интерполяции из данных Друккера и Касселя. Результаты этих вычислений приведены в таблице 4 и изображены на рис. 5. Из чертежа видно, что на „приведенной“ кривой минимум действительно отсутствует. Таким образом, минимум электропроводности может быть объяснен влиянием вязкости. Однако, это ни в какой мере не опровергает наших рассуждений, так как по ходу „приведенной“ кривой видно, что пересчет ее на молекулярную электропроводность для H_2SO_4 , как электролита, вновь приведет нас к типичной аномальной кривой; если же пересчитать на CH_3COOH , как на электролит, то окажется, что молекулярная электропроводность CH_3COOH в серной кислоте непре-

ТАБЛИЦА 4

Мол. % H_2SO_4	K	η	$K \cdot \eta$
28,78	0,008776	0,4000	0,003510
26,79	0,008719	0,5400	0,004708
32,28	0,008477	0,7800	0,006612
34,03	0,008453	0,8900	0,007523
37,69	0,008092	1,19000	0,009630
41,56	0,0083505	1,3200	0,01102
51,67	0,011001	1,3950	0,01534
55,41	0,014395	1,390	0,02001
67,85	0,031232	0,970	0,03029
69,94	0,03641	0,830	0,03022
81,97	0,06433	0,4550	0,02927
90,40	0,07696	0,3550	0,02732
94,16	0,06821	0,3200	0,021825
100	—	—	0,00690

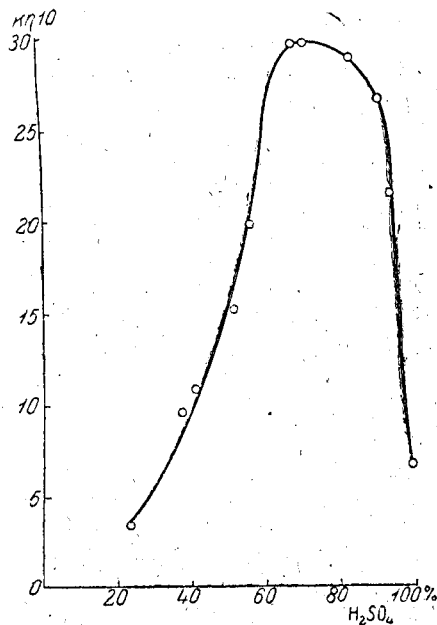


Рис. 5.

рывно возрастает; ход кривой похож на нормальный, но внимательный анализ показывает, что мы здесь имеем дело со случаем скрытой аномалии, определение которой дано Сахановым.

Такое соотношение двух кривых, из которых одна по отношению к другой является „обращенной“, совершенно закономерно; один из нас¹ недавно показал в общем виде, что при „обращении“ кривых молекулярной электропроводности аномальная кривая не может превратиться в нормальную. Считая, по А. И. Рабиновичу,² что аномальные кривые получаются в том случае, если за электролит принимается не то вещество, которое в действительности распадается на ионы, мы должны еще раз притти к заключению, что электропроводность нашей системы в основном обусловлена соединением между компонентами.

Выводы

1. Изучена электропроводность системы H_2SO_4 — CH_3COOH при температурах 0° , 10° , 20° и 30° .
2. Зависимость температурного коэффициента электропроводности от концентрации показывает, что компоненты данной системы образуют соединение состава

¹ Печатается в Докл. Академии Наук.

² A. Rabinowitsch, Z. phys. Ch. 99, 434, 1921.

$2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, которое можно рассматривать как средний сульфат основания CH_3COOH .

3. Получено некоторое подтверждение существования соединения $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

4. На данной системе еще раз показано, что изучение температурного коэффициента электропроводности дает возможность установить состав электролита в растворе.

Поступило в Редакцию
20 августа 1934 г.

Отв. редакторы: А. Е. Фаворский и Д. И. Лещенко.

Техн. редактор: А. В. Смирнова.

ОНТИ № 56. Индекс Т-Т-60. Тираж 2250 + 50 отд. отт. Сдано в набор 27/IV 1935 г. Подписано в печ. 23/VI 1935 г. Формат бумаги 72×110 . Авт. лист. 14,25. Бум. лист. 4 + 1 вкл. Печати. знаков в бум. листе 139 040. Заказ № 693. Ленгорлит № 16432. Выход в свет июль 1935 г.

3-я тип. ОНТИ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10