

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4$

М. Усанович, Т. Сумарокова и В. Удовенко

Лаборатории физической химии Среднеазиатского Государственного университета

Двойные системы, состоящие из серной кислоты с другими веществами, являющимися кислотами и по отношению к воде, были предметом нескольких экспериментальных работ. Так, Кендалл и Карпентер¹ изучили систему $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и выделили соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ с т. пл. 87.5° .

Усанович и Наумова² установили существование соединения $2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и получили указания также на соединение $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

В системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ Усановичем³ были найдены соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$.

Во всех этих *acidium*-солях H_2SO_4 играет роль кислоты; второй компонент выполняет функцию основания, обнаруживая, таким образом, свою амфотерную природу.

Обстоятельное исследование Ганшина⁴ показало, что очень многие вещества являются основаниями по отношению к серной кислоте.

Систем, в которых H_2SO_4 являлась бы основанием по отношению к другому веществу, мы не знаем. Между тем из теории Косселя⁵ а также из экспериментальных данных Ганшина⁶ вытекает, что серная кислота далеко не является самой сильной из известных кислот, уступая в частности по силе хлорной кислоте.

Поэтому мы решили изучить по электропроводности, вязкости и поверхностному натяжению систему $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HClO}_4$ с целью выяснить, не будет ли в этой системе H_2SO_4 играть роль основания по отношению к более сильной хлорной кислоте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

100% хлорная кислота готовилась путем двойной вакуум-дистилляции 70% HClO_4 (Кальбаум) с пятикратным количеством 16% H_2SO_4 . По данным Михаэля и Конна,⁷ 16% серная кислота дает наибольший выход продукта. Более концентрированная серная кислота вызывает разложение хлорной кислоты с выделением окислов хлора, сопровождающееся взрывом. Дистилляция производилась в специальной вакуумной установке (рис. 1). По мере дистилляции хлорной кислоты температура внутри дистилляционной колбы медленно повышалась от 68 до 90° при давлении 50 мм.

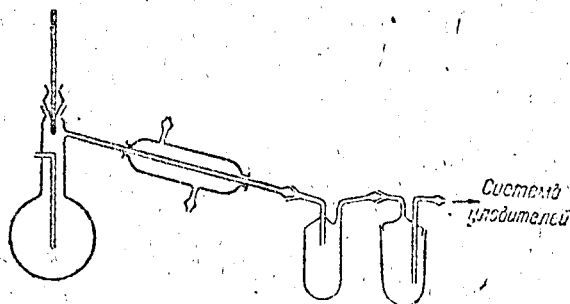


Рис. 1.

Для дальнейшей очистки хлорная кислота зеленовато-желтого цвета, полученная после дистилляции и содержащая в себе окислы хлора, подвергалась двукратной перегонке под уменьшенным давлением (15—20 мм). Установка для перегонки изображена на рис. 2.

Нагревание велось на водяной бане. Установка для перегонки хлорной кислоты применялась также и для запаивания хлорной кислоты в ампулы. Для этой операции вместо приемника I употреблялось колесо с припаянными ампулами, постепенным вращением которого удавалось производить последова-

тельное наполнение ампул (рис. 3).^{*} Приготовленная таким образом хлорная кислота характеризовалась константами:

$$\begin{aligned} \kappa_{25} & 0.0040\pm 3; \sigma_{25} 31.26; \eta_{25} 0.00795; d_{25} 1.7722; \\ \kappa_{10} & 0.003885; \sigma_{10} 32.11; \eta_{10} 0.00916; d_{10} 1.7915; \\ \kappa_0 & 0.003619; \sigma_0 33.90; \eta_0 0.01189; d_0 1.8129. \end{aligned}$$

Литературные данные:

$$\begin{aligned} \text{Плотность } d_{10} & 1.7312 \text{ (данные Вилла 8);} \\ d_{15.5} & 1.78\pm 0 \text{ (данные Роско 8);} \\ d_{20} & 1.7716 \text{ (данные Вилла 8).} \end{aligned}$$

Удельная электропроводность по данным Ганцна:⁹

$$\times 10.7 \cdot 10^{-4}$$

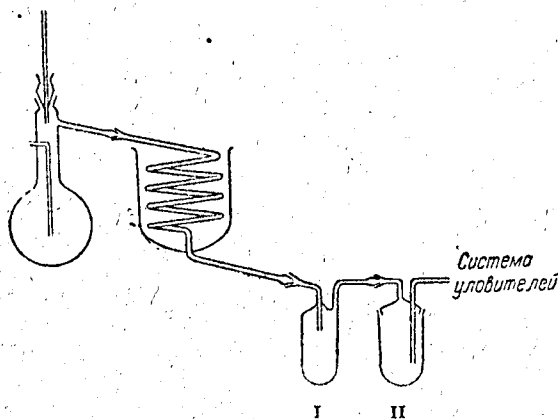


Рис. 2.

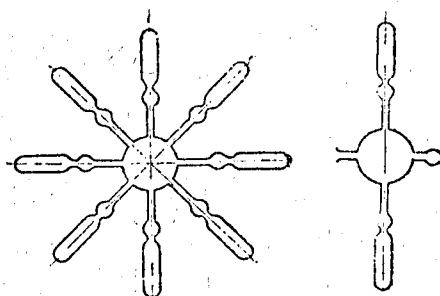


Рис. 3.

100% серная кислота готовилась из пирсерной кислоты и 98% серной кислоты; смешение контролировалось кондуктометрическим титрованием (минимум электропроводности соответствовал 100% серной кислоте) и сопровождалось последующим фракционированным вымораживанием.

Серная кислота имела т. пл. 10.4°; κ_{15} 0.0106.

При выборе методики измерений пришлось считаться со следующими факторами:

- 1) совершенно исключительной гигроскопичностью системы и
- 2) неустойчивостью хлорной кислоты.

Влияние первого фактора удалось до некоторой степени исключить введением ртутного затвора у прибора для измерений и употреблением специального эксикатора с герметически введенными в него резиновыми перчатками. В эксикаторе производилась предварительная сушка прибора, составление смеси и наполнение прибора. В качестве сушильного средства употреблялась пентаоксид фосфора. Исключить влияние второго фактора возможно было за счет быстроты измерения, чего и удалось достичь применением специального прибора для измерений (рис. 4). Электропроводность измерялась обычным методом Колле-рауша, только вместо зуммера были применены ламповый генератор и усилитель, которые давали возможность получить более четкий минимум в пределах 1 мм. Поверхностное натяжение измерялось по методу капиллярного поднятия. Отсчет уровней жидкости в капилляре производился катетометром с точностью 0.02 мм. Относительная вязкость системы определялась по скорости истечения жидкости в капилляре. Время истечения жидкости измерялось секундомером с точностью до 0.2 сек.

^{*} Настоящая работа выполнена в 1936 г. В недавно появившейся статье Симона [Ztschr. anorg. allg. Chem., 238, 329 (1938)] описана методика получения HClO_4 , которая в принципе ничем не отличается от нашей предварительной перегонки. Так как автор ограничивается только этой стадией получения HClO_4 , то мы считаем необходимым сохранить описание нашей методики как более совершенной.

Преимущества данного метода измерения следующие:

- 1) быстрота и необходимая точность измерений,
- 2) возможность измерений электропроводности, вязкости и поверхностного натяжения с одной порцией смеси,
- 3) возможность производить все измерения с малыми количествами вещества (1—1.5 мл смеси).

Плотность измерялась отдельно в пикнометре (соответственно прокалбированном по воде) емкостью 1 мл с нанесенными на горлышке метками.

Результаты и их обсуждение

Вязкость, электропроводность и поверхностное натяжение системы $HClO_4-H_2SO_4$ изучались при температурах 0, 10 и 25°.

ТАБЛИЦА 1

Молекулярный %		η		
$HClO_4$	H_2SO_4	0°	10°	25°
0.00	100.00	0.7100	0.4580	0.2480
19.59	80.41	0.3000	0.2118	0.1229
26.86	73.14	0.2119	0.1524	0.0951
43.74	56.26	0.1053	0.0770	0.0531
51.90	48.10	—	—	0.0427
62.99	37.01	0.0452	0.0354	0.0265
69.35	30.65	0.0323	0.0267	0.0199
78.01	21.99	0.0237	0.0195	0.0150
87.52	12.48	—	—	0.0109
100.00	0.00	0.0119	0.0095	0.0080

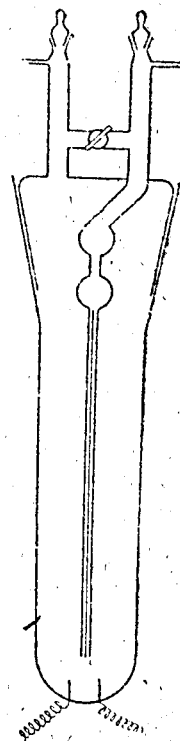


Рис. 4.

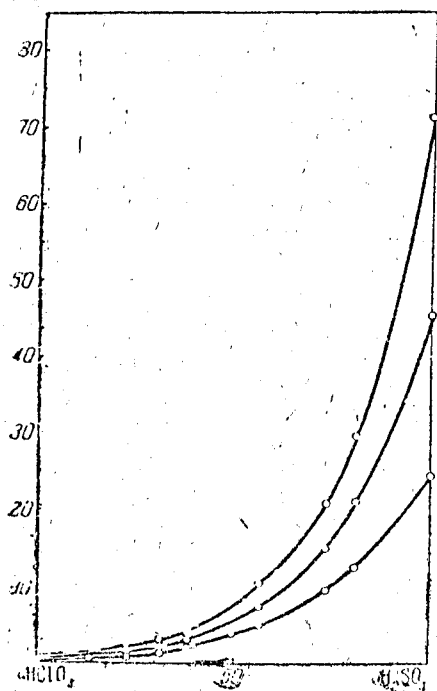


Рис. 5.

Результаты измерения вязкости приведены в табл. 1.

Рис. 5, построенный на основании табл. 1 и изображающий зависимость вязкости от состава, показывает, что вязкость системы при всех температурах довольно быстро понижается от серной кислоты η_{25} 0.24796 к значению $HClO_4$ η_{25} 0.00795 и изотермы вязкости имеют вид кривых, выпуклых к оси концентраций. С повышением температуры вязкость также понижается, и падение вязкости с температурой происходит тем круче, чем выше концентрация серной кислоты, что указывает на монотонный ход температурного коэффициента вязкости.

Следовательно, мы можем сказать, что диаграмма вязкости не дает указаний на образование соединений между компонентами.

Результаты измерений удельной электропроводности сведены в табл. 2.

Из графического изображения удельной электропроводности, в зависимости от состава (рис. 6) и данных табл. 2, видно, что электропроводность системы от 100% серной кислоты, электропроводность которой при 25° порядка 0.01, плавно возрастает,

приблизительно около 33% достигает своего максимального значения χ_{25} 0.0186 и затем довольно резко падает.

Для того чтобы можно было судить о взаимодействии компонентов и образовании соединений между ними, нами был вычислен температурный коэффициент электропроводности (табл. 3).

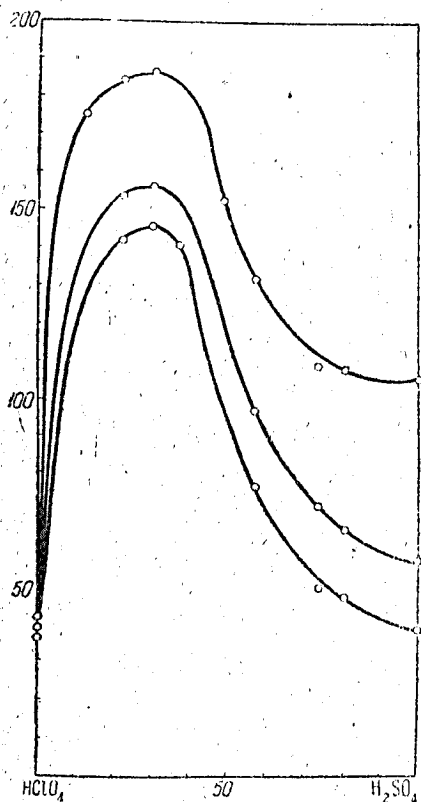


Рис. 6.

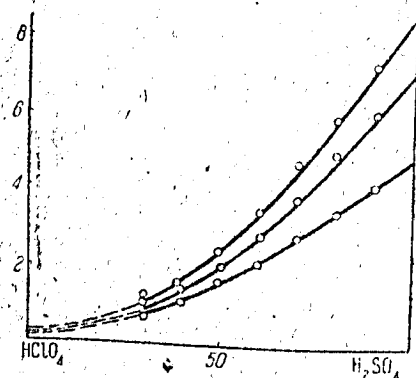


Рис. 7.

ТАБЛИЦА 2

Молекулярный %		χ		
HClO ₄	H ₂ SO ₄	0°	10°	25°
—	100.00	0.0038	0.0056	0.0106
19.59	80.41	0.0047	0.0065	0.0107
26.86	73.14	0.0050	0.0072	0.0108
43.74	56.26	0.0076	0.0096	0.0134
51.30	48.70	—	—	0.0153
69.35	30.65	0.0146	0.0156	0.0186
77.50	22.50	0.0142	0.0154	0.0184
87.52	12.48	—	—	0.0174
100.00	0.00	0.0036	0.0039	0.0041

ТАБЛИЦА 3

Молекулярный %		α		
HClO ₄	H ₂ SO ₄	0—10°	0—25°	10—25°
0	100	4.68	6.90	8.40
10	90	4.15	6.00	7.20
20	80	3.55	4.96	5.80
30	70	2.90	3.80	4.70
40	60	2.25	2.90	3.50
50	50	1.70	2.00	2.50
60	40	1.15	1.48	1.67
70	30	0.68	1.00	1.30
100	0	0.025	0.025	0.025

Зависимость температурного коэффициента от состава видна на рис. 7, построенном графически из изотерм электропроводности. Такой способ вычисления был вызван отсутствием достаточного количества точек в области максимума кривых.

Ход кривых температурного коэффициента электропроводности указывает, с одной стороны, на отсутствие какого-либо взаимодействия между хлорной и серной кислотами, с другой стороны, делает непонятным, на первый взгляд, ход изотерм электропроводности с такими ярко выраженными максимумами в области низких концентраций серной кислоты. Это противоречие находит свое объяснение, если ввести поправку на изменение внутреннего трения. Данные электропроводности, исправленные на вязкость, и ход кривых соответственно приведены в табл. 4 и на рис. 8.

Из рис. 8 мы видим, что при исправлении электропроводности на вязкость максимум электропроводности срезается и что ход изотерм электропроводности можно объяснить чрезвычайно резким падением вязкости H_2SO_4 с разведением $HClO_4$ и, в связи с этим, сильным увеличением подвижности ионов. Сам же ход кривой, как это будет показано ниже, указывает на отсутствие соединения между хлорной и серной кислотами. Молекулярная электропроводность представлена в табл. 5 и 6 ($t^\circ 25^\circ$).

ТАБЛИЦА 4

Молекулярный %		$\kappa\eta$		
$HClO_4$	H_2SO_4	0°	10°	25°
—	100.00	0.00272	0.00258	0.00262
19.59	80.41	0.00141	0.00138	0.00132
26.86	73.14	0.00105	0.00108	0.00108
43.74	56.26	0.00080	0.00074	0.00074
51.30	48.70	—	—	0.00066
69.35	30.65	0.00047	0.00042	0.00037
77.50	22.50	0.00031	0.00028	—
87.52	12.48	—	—	0.00019
100.00	0.00	0.00004	0.00004	0.00003

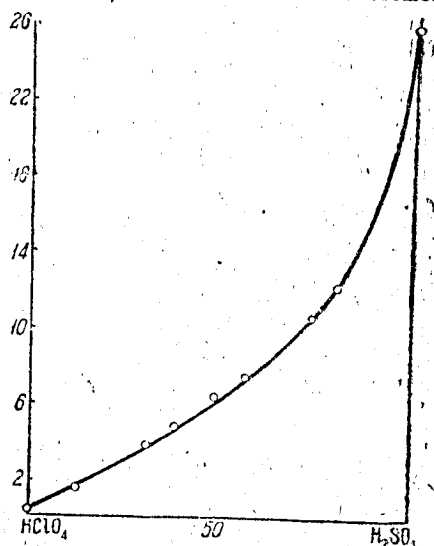


Рис. 8.

Графическое рассмотрение хода кривой молекулярной электропроводности (рис. 9), построенной в расчете на H_2SO_4 как на электролит, обнаруживает „скрыто“ аномальный характер кривой, установленный Сахановым,¹⁰ и отличающийся тем, что $\frac{d\mu}{dv} > 0$, но $\frac{d^2\mu}{dv^2}$ меняет знак, принимая на некотором участке кривой положительное значение. Аномальный участок лежит в области наименьших разведений.

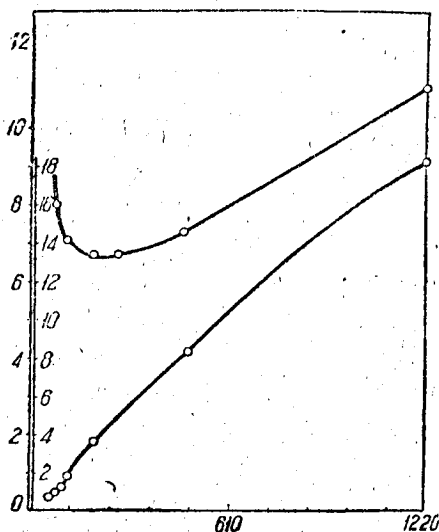


Рис. 9.

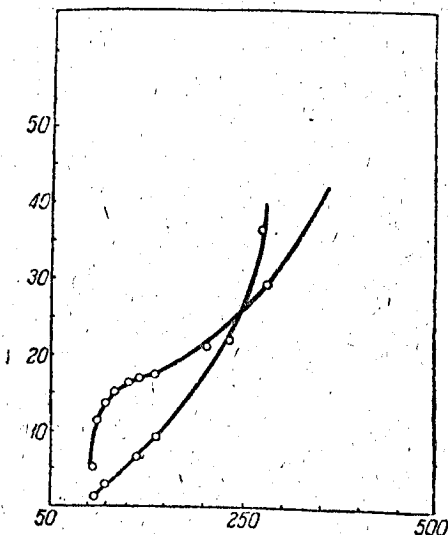


Рис. 10.

Можно предположить, что $\frac{d\mu}{dv} > 0$, но $\frac{d^2\mu}{dv^2}$ меняет знак, принимая на некотором участке кривой положительное значение. Аномальный участок лежит в области наименьших разведений.

Молекулярная электропроводность, исправленная на вязкость, падает в области малых концентраций вследствие быстрого падения вязкости и чрезвычайно медленного роста μ , достигает минимального значения и далее начи-

нает вновь возрастать за счет сильного роста разведения. Молекулярные электропроводности, с направлением на вязкость и без направления, рассчитанные на хлорную кислоту, как электролит, также представляют „скрыто“ аномальные кривые, так как μ все время ускоренно растет (рис. 10).

Кривые поверхностного натяжения имеют плавный ход, и значения поверхностного натяжения понижаются от серной кислоты σ_{25} 49.72 к хлорной кислоте σ_{25} 31.26.

В табл. 7 приведены данные по измерению поверхностного натяжения. Кривые поверхностного натяжения (рис. 11) данной системы и кривые плотности (рис. 12 и табл. 8) имеют вид кривых таких систем, которыми занимался Уотмаус, причем Уотмаус нашел, что понижение значений поверхностного натяжения бинарных систем, не дающих соединений, объясняется тем, что при смешении двух жидкостей происходит сжатие системы, соот-

ТАБЛИЦА 5*

Молекулярный %		d	v	μ	$\mu\eta$
HClO ₄	H ₂ SO ₄				
19.59	80.41	1.8260	67.2	0.724	0.0887
26.86	73.14	1.8251	74.0	0.800	0.0762
43.74	56.26	1.8170	97.0	1.298	0.0715
51.30	48.70	1.8130	107.8	1.649	0.0701
69.35	30.65	1.8000	181.0	3.366	0.0669
77.50	22.50	1.7929	250.5	4.612	—
87.52	12.48	1.7840	466.0	8.135	0.0822
5.00	95.00	—	1220.0	—	0.1098

ТАБЛИЦА 6**

Молекулярный %		d	v	μ	$\mu\eta$
HClO ₄	H ₂ SO ₄				
19.59	80.41	1.8260	275.4	2.9477	0.3595
26.86	73.14	1.8251	201.2	2.1750	0.2173
43.74	56.26	1.8170	128.0	1.122	0.0943
51.30	48.70	1.8130	111.8	1.7170	0.026
69.35	30.65	1.8000	79.9	1.4873	0.0295
77.50	22.50	1.7929	71.7	1.3231	—
87.52	12.48	1.7840	63.9	1.1130	0.0121

ТАБЛИЦА 7

Молекулярный %		σ		
HClO ₄	H ₂ SO ₄	0°	10°	25°
0.00	100.00	51.18	50.58	49.72
19.59	80.41	46.68	45.55	44.88
26.86	73.14	43.86	43.04	42.74
43.74	56.26	41.80	40.18	39.54
51.30	48.70	—	—	38.59
62.39	37.61	38.14	37.04	35.86
69.35	30.65	36.74	35.74	35.21
77.50	22.50	35.97	35.27	—
78.01	21.99	35.35	35.05	34.40
87.52	12.48	—	—	33.85
100.00	0.00	33.90	32.41	31.26

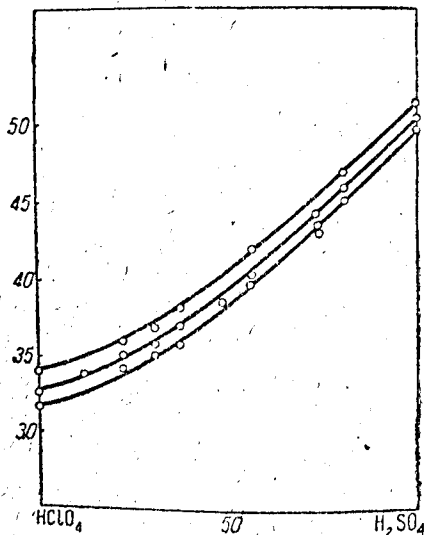


Рис. 11.

ветствующее увеличению плотности. Аналогия формы кривых заставила нас произвести расчет по формуле Уотмауса:¹¹

$$\sigma_{ag} = \{\sigma_x x + (1-x) \sigma_y\} R,$$

* Электролит—серная кислота.

** Электролит—хлорная кислота.

где R — поправочный коэффициент, представляющий собой отношение аддитивной плотности, вычисленной по правилу смещения к наблюдаемой плотности; σ_x и σ_y — поверхностное натяжение чистых компонентов; x и $1-x$ — молярные доли; σ_{ad} — вычисленное значение поверхностного натяжения.

ТАБЛИЦА 8

Молекулярный %		d		
$HClO_4$	H_2SO_4	0°	10°	25°
19.59	80.41	1.8476	1.8344	1.8280
26.86	73.14	1.8485	1.8300	1.8251
43.74	56.26	1.8488	1.8350	1.8193
51.20	48.70	—	—	1.8071
62.39	37.61	1.8339	1.8186	1.8026
69.35	30.65	1.8277	1.8045	1.7953
77.50	22.50	1.8200	1.8035	—
78.01	21.99	1.8213	1.8079	1.7929
87.52	12.48	—	—	1.7727
100.00	0.00	1.8129	1.7915	1.7722

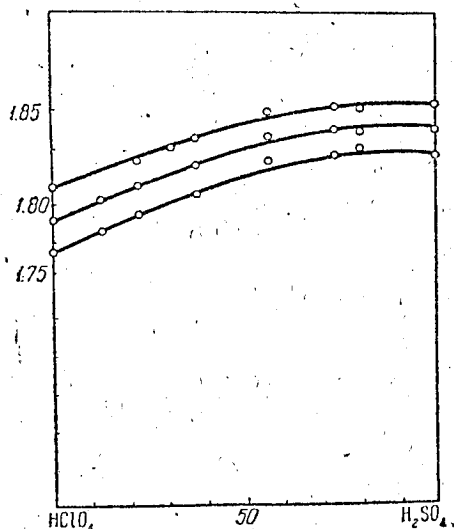


Рис. 12.

Аддитивные значения поверхностного натяжения приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9*

Молекулярный %		d_n	$d_{набл.}$	η_{12}	σ_{ad}	$\sigma_{выч.}$
$HClO_4$	H_2SO_4					
10	90	1.8181	1.8260	0.9957	47.00	47.66
20	80	1.8145	1.8266	0.9938	44.50	45.71
30	70	1.8063	1.8230	0.9916	42.25	43.80
40	60	1.8037	1.8190	0.9915	40.00	41.97
50	50	1.7982	1.8156	0.9904	38.00	40.10
60	40	1.7940	1.8070	0.9933	36.25	38.38
70	30	1.7873	1.7976	0.9932	34.75	36.54
80	20	1.7827	1.7910	0.9967	33.50	34.83
90	10	1.7774	1.7830	0.9969	32.25	32.99

Графическое сравнение кривой I (рис. 13) вычисленных аддитивных значений поверхностного натяжения с кривой II, построенной из наблюдаемых данных, с очевидностью говорит о том, что диаграмма поверхностного натяжения системы $HClO_4-H_2SO_4$ также не дает указаний на образование соединений и что такой ход кривой II поверхностного натяжения, которая лежит значительно ниже кривой I, объясняется только распадом ассоциированных молекул серной кислоты. Температурный коэффициент поверхностного натяжения (табл. 10) также не дает указаний на образование соединений. Кривая температурного коэффициента поверхностного натяжения имеет такой же ход, как и температурный коэффициент электропроводности, с той разницей,

* Температура 25°.

что температурный коэффициент поверхностного натяжения растет от H_2SO_4 к HClO_4 , а температурный коэффициент электропроводности падает в том же направлении.

Таким образом, резюмируя вышеописанные результаты по измерению электропроводности, вязкости и поверхностного натяжения, мы можем сказать, что изучение системы $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ приводит нас к убеждению об отсутствии взаимодействия между компонентами.

Подтверждением таких выводов служат данные Роблес и Молеса,¹² которые установили нормальный молекулярный вес хлорной кислоты в серной кислоте, что вполне согласуется с нашими данными.

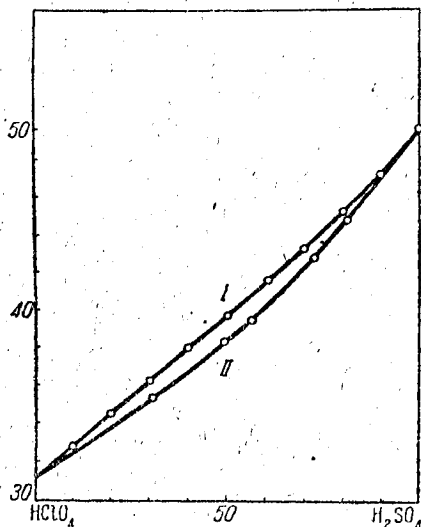


Рис. 13.

ТАБЛИЦА 10

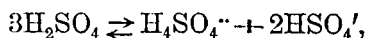
Молекулярный %		Температурный коэффициент
HClO_4	H_2SO_4	
0.0	100.0	0.40
10.0	90.0	0.49
20.0	80.0	0.59
30.0	70.0	0.66
40.0	60.0	0.72
50.0	50.0	0.75
60.0	40.0	0.77
70.0	30.0	0.81
80.0	20.0	0.88
90.0	10.0	0.98
100.0	0.0	1.10

Картина, подобная системе $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, наблюдается не впервые. Так, Усанович и Тартаковская,¹³ изучая системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ и $\text{CCl}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ по электропроводности и вязкости, обнаружили, что входящие компоненты не образуют соединений и что электропроводность системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ от непроводящего диметилсульфата возрастает, образуя максимум в области очень больших концентраций серной кислоты, а изотермы электропроводности системы $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ максимума не имеют. При внесении поправки на вязкость максимум в первой системе исчезает, и кривые электропроводности, исправленные на вязкость, для обеих систем, совпадают. К этому типу кривых также могут быть отнесены кривые удельной электропроводности системы $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Таким образом совокупность полученных нами данных приводит к заключению, что HClO_4 не дает соединений с H_2SO_4 . Этот факт с первого взгляда кажется странным.

Существование автокомплексного соединения („сульфат сульфония“) можно считать доказанным с полной несомненностью; это соединение образуется вследствие амфотерности H_2SO_4 , так как молекулы этого вещества могут не только отдавать, но и присоединять к себе протоны, играя в последнем случае роль молекулы основания. Поэтому возникает следующий вопрос: каким образом молекулы H_2SO_4 , играющие роль основания по отношению к тем же молекулам серной кислоты, не выполняют этой функции по отношению к более сильной хлорной кислоте?

Объяснение этому противоречию можно, повидимому, найти в том, что катионы сульфония (H_3SO_4^+ , $\text{H}_4\text{SO}_4^{2+}$) являются не менее, а может быть, даже более сильной кислотой, чем HClO_4 ; поэтому равновесие



резко не сдвигается от прибавления HClO_4 . Иными словами, H_2SO_4 представляет очень сильно забуфференную систему, в которой сдвиг равновесия под влиянием HClO_4 происходит весьма постепенно и заметным образом сказывается лишь при большом избытке HClO_4 .

Выводы

1. Предложена методика измерений с малыми количествами смесей, при которой возможно одновременно определить электропроводность, вязкость и поверхностное натяжение.

2. Изучены при t° 0, 10 и 25° электропроводность, вязкость и поверхностное натяжение системы $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ самой „сверхкислой“ из всех изученных до настоящего времени.

3. По диаграммам установлено, что система $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ характеризуется отсутствием химического взаимодействия между компонентами.

4. Показано, что максимум изотерм удельной электропроводности появляется вследствие сильного падения вязкости H_2SO_4 по мере прибавления HClO_4 .

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность стекловду И. А. Евдокимову за мастерское исполнение всех приборов и за постоянную помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kendall a. Carpenter. Zbl., 1915, 1, 988.—2. Усанович и Наумова. Ж.О.Х., 5, 712 (1935).—3. Усанович. Ж. Физ. Х., 6, 923 (1935).—4. Hantzsch. Z. phys. Ch., 61, 257 (1908).—5. Kossel. Ann. d. Phys. [4] 49, 229, (1916).—6. Hantzsch. Z. allg. anorg. Ch., 205, 163 (1932); Hantzsch u. Langbein. Z. allg. anorg. Ch., 204, 193 (1932).—7. Gmelins Handbuch. Überchlorsäure, 864 (1927); данные Michael u. Conn.—8. Roscoe. Lieb. Ann., 121, 350 (1862); Van Wyk. Z. allg. anorg. Ch., 48, 42 (1906).—9. Hantzsch. Helv. chim. Acta, 14, 665—669 (1931).—10. Саханов, Ж.Р.Ф.-Х.О., 15, 102 (1913); Усанович. ДАН, 1, 518 (1935).—11. Whatmough. Z. phys. Ch., 39, 129 (1902).—12. Robles u. Moles Zbl., 1, 3511 (1935).—13. Ussanowitsch. Acta Phys. Chim., 2, 239 (1935).

Поступило в Редакцию
9 июня 1939 г.