

1179/8/64

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ УКСУСНАЯ КИСЛОТА — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

I. ПЛАВКОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ СИСТЕМЫ

С. П. Мискиджян и Н. А. Трифонов

Лаборатория физической и коллоидной химии Ростовского Государственного университета

Выбор системы продиктован следующими соображениями.

Пиктэ, в 1902 г. [1] утверждал, что если смешать два моля уксусной кислоты с одним молем азотной (уд. вес 1.52), то образуется их химическое соединение состава: $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, которое перегоняется почти нацело без разложения при $127-128^\circ$. Несмотря на то, что Пиктэ пытается подкрепить свое утверждение элементарным анализом дистиллата и определением его молекулярного веса криоскопическим методом, нам казалось сомнительным, чтобы предполагаемое им препаративное соединение могло перегоняться без разложения. Для выяснения этого вопроса нам представлялось целесообразным изучить данную систему по ряду методов физико-химического анализа.

Изучение данной системы представляет также интерес с точки зрения новой теории кислот и оснований Ганча [2], Бренстеда [3] и Усановича [3].

Наконец, исследование нашей системы интересно и с практической точки зрения, так как смесь указанных двух кислот, как это указывал Пиктэ, может служить нитрующим средством; причем продукты нитрования в этом случае получаются иные, чем при нитровании обычной нитровочной смесью. В 1940 г. М. Усанович и Ш. Абидов [4], применяя эту смесь, нашли, что она нитрует как ядро, так и боковую цепь; причем при увеличении концентрации уксусной кислоты в смеси нитруется преимущественно боковая цепь.

• Получение компонентов системы

Уксусную кислоту мы получали из продажной ледяной кислоты путем вымораживания и последующей перегонки ее над фосфорным ангидридом.

При значительном избытке последнего точка кипения смеси быстро поднималась до 130° и выше, а при незначительном количестве его она не достигала и точки кипения уксусной кислоты. Можно полагать, что фосфорный ангидрид сначала поглощает оставшуюся в кислоте воду, а затем частично переводит кислоту в уксусный ангидрид.

Мы воспользовались этой реакцией и регулировали количество фосфорного ангидрида так, чтобы, с одной стороны, исключить образование уксусного ангидрида, а с другой, — обеспечить полное поглощение свободной воды из кислоты.

Количества фосфорного ангидрида, добавляемого к исходной уксусной кислоте, лучше всего рассчитать из температуры замерзания ее.

Плотность измерялась пикнометром Реньо, температура плавления — по кривой охлаждения.

Описанный способ можно считать приемлемым для быстрого получения безводной уксусной кислоты.

Получение химически чистой азотной кислоты производилось по способу, описанному К. П. Мищенко [7] при 2—5 мм и 25—35°, причем вода в холодильник подавалась из баллона со льдом, дабы увеличить выход кислоты.

ТАБЛИЦА 1

Константы уксусной кислоты

№№ п.п.	Константы	Наши данные	Литературные данные	№№ ссылок
1	Температура кипения	118.1	118.1	} [5,6]
2	Температура плавления	16.60; 16.65*	16.67	
3	Плотность при 20°	1.0498	1.0493	

Кислота в приемнике получалась почти всегда бесцветной, и лишь иногда светлолимонного цвета. При вторичной перегонке мы всегда получали совершенно бесцветную кислоту, не содержащую HNO_2 и H_2SO_4 . Такая кислота имела d_4^{15} 1.52151; d_4^{25} 1.5017 и т. пл. — 41.1°.

По данным К. П. Мищенко, d_4^{15} 1.52143 и d_4^{25} 1.5018.

Плавкость

Для измерения температуры затвердевания растворов системы мы пользовались толуюловым термометром, калиброванным по ртутному термометру Ассмана, имеющему паспорт. Охлаждение внешней пробирки производилось при помощи твердой CO_2 .

Большинство растворов при охлаждении давало плохо кристаллизирующуюся стеклообразную массу, вследствие чего кривые охлаждения получались искаженными. Поэтому определение точки плавления производилось визуально по температуре исчезновения последнего кристаллика. Когда удавалось наблюдать и появление кристаллов, обе температуры отличались между собой не более чем на 1—2°.

В табл. 2 и на рис. 1 мы приводим наши результаты.

ТАБЛИЦА 2

Температуры плавления системы**

№№ опытов	Мол. % HNO_3	Температура плавления	№№ опытов	Мол. % HNO_3	Температура плавления
1	00.00	+16.6°	8	48.00	—25.0°
2	10.00	+6.7	9	50.00	—24.6
3	20.00	—8.4	10	60.00	—28.0
4	25.00	—20.8	11	70.00	—43.1
5	33.3	—42.6	12	80.00	—59.1
6	40.00	—32.9	13	90.00	—47.1
7	45.00	—26.2	14	100.00	—41.1

* При вторичном получении. В этом случае кислота была кристаллизована только один раз.

** У растворов №№ 10—13 особенно сильное переохлаждение с образованием стеклообразной массы.

Как видно из рис. 1, диаграмма плавкости имеет дистектическую точку, отвечающую составу 1:1, причем она не является сингулярной. Как известно, это указывает на то, что в системе образуется химическое соединение, которое при плавлении частично диссоциирует на свои компоненты.

Соединение Пиктэ обнаружить нам не удалось.

Вязкость

Измерения внутреннего трения велись в вискозиметре Оствальда закрытого типа.

Прежде чем приступить к изучению вязкости, мы проверили достижение в системе химического равновесия, для чего приготовили раствор, содержа-

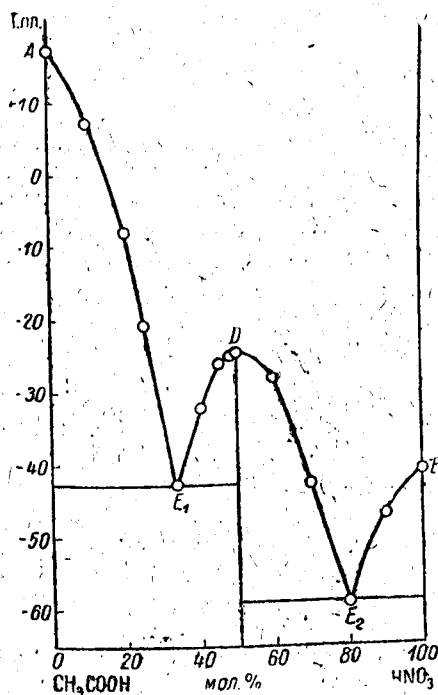


Рис. 1.

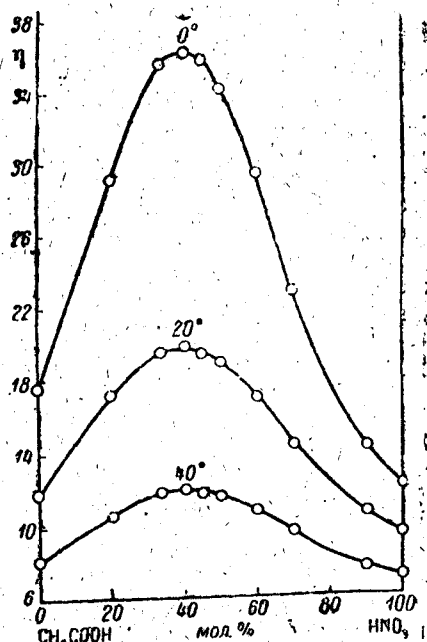


Рис. 2.

щий 33.33 мол. % HNO_3 , и спустя час времени через определенные промежутки стали измерять время его истечения. Отклонения отдельных измерений от среднего значения не превышали 0.2–0.3%, откуда мы заключили, что уже через час раствор пришел в состояние равновесия.

Данные для системы приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Как видно из рис. 2, изотерма вязкости при 0° имеет резко выраженный максимум, приходящийся на 40 мол. %.

При повышении температуры максимумы на изотермах снижаются, делаются более плоскими, но не смещаются по оси состава в пределах взятых температур.

Ориентировочное измерение нескольких растворов около максимума при 20° показало, что он не смещается по оси состава при этой температуре.

Резко выраженные максимумы на изотермах вязкости согласно классификации Дунстана [8] и одного из нас [9], указывают на то, что в нашей си-

ТАБЛИЦА 3
Вязкость системы

№№ опытов	Мол. % HNO_3	Вязкость (в миллипуазах)			Температурные коэффициенты	
		0	20	40	$\alpha_1 = \frac{\eta_0^\circ - \eta_{20}^\circ}{20}$	$\alpha_2 = \frac{\eta_{20}^\circ - \eta_{40}^\circ}{20}$
1	00.00	17.57	11.83	8.18	0.2767	0.1826
2	20.00	20.94	17.16	10.63	0.5888	0.3255
3	33.33	35.38	19.50	11.89	0.6940	0.3805
4	40.00	30.85	19.65	12.05	0.8100	0.3800
5	45.00	35.46	19.42	11.93	0.7800	0.3745
6	50.00	33.97	18.95	11.66	0.7510	0.3650
7	60.00	29.26	17.03	10.88	0.6115	0.3072
8	70.00	22.84	14.48	9.70	0.4180	0.2390
9	90.00	14.28	10.71	7.64	0.2054	0.1530
10	100.00	12.23	9.46	7.15	0.1363	0.1160

стеме имеет место химическое взаимодействие между компонентами. Максимум смещен от рационального состава.

По виду изотерм вязкости данную систему надо отнести, по Н. С. Курнакову [8], к иррациональным, в которых образовавшееся химическое соединение диссоциировано на свои компоненты, причем при повышении температуры степень диссоциации его растет. Исходя из этого, трудно думать, что данное соединение (или иное, если оно существует в системе) перегоняется без разложения.

Как известно, для характеристики взаимодействия в иррациональных системах во многих случаях удобно пользоваться кривыми температурного коэффициента вязкости.

В последних двух столбцах табл. 3 и на рис. 3 приведены абсолютные температурные коэффициенты растворов системы, рассчитанные по формуле:

$$\alpha = \frac{\eta_1 - \eta_2}{t_2 - t_1}$$

Как видим, максимумы на кривых приходятся на 40 мол. % HNO_3 .

Плотность

Плотность нашей системы мы измеряли главным образом для расчета внутреннего трения, так как при современном состоянии вопроса сама плотность, за исключением отдельных случаев, вряд ли может дать однозначное

ТАБЛИЦА 4
Плотность и сжатие системы

№№ п.п.	Мол. %	Вес. %	0	20°	40°	20°		
						Σv	V	D
1	00.00	00.1	—	1.0505	1.0269	57.14	57.14	0.00
2	20.00	20.6	1.1548	1.1306	1.1077	54.04	53.62	0.42
3	33.33	34.5	1.2133	1.1871	1.1613	51.97	51.41	0.56
4	40.00	41.5	1.2440	1.2167	1.1890	50.95	50.32	0.63
5	45.00	46.4	1.2668	1.2398	1.2122	50.21	49.49	0.72
6	50.00	50.8	1.2894	1.2628	1.2344	49.39	48.72	0.67
7	60.00	60.7	1.3425	1.3113	1.2828	47.84	47.19	0.65
8	70.00	70.7	1.3873	1.3562	1.3265	46.37	45.81	0.56
9	90.00	90.4	1.4889	1.4546	1.4215	43.19	43.12	0.07
10	100.00	100.0	1.5473	1.5127	1.4742	41.65	41.65	0.00

заклучение о характере взаимодействия между компонентами системы, что вытекает из многочисленных работ Е. В. Бирона [9].

Плотность, как нами уже указывалось выше, измерялась пикнометром Реньо.

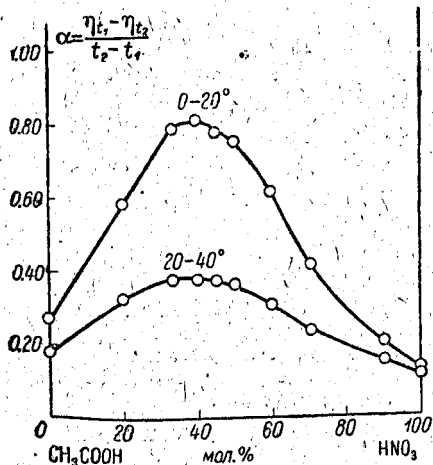


Рис. 3.

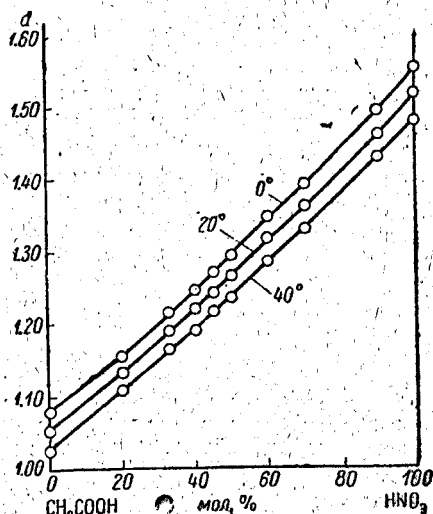


Рис. 4.

В табл. 4 и на рис. 4 мы приводим результаты измерений плотности и расчетов сжатия.

Изотермы плотности имеют легкую выпуклость к оси состава, которая сохраняется, если состав системы выразить в весовых процентах, так как молекулярные веса обоих компонентов очень близки.

Нами рассчитаны также удельные объемы растворов системы.

Их кривые в весовых процентах аналогичны кривым плотностей, только снижаются, конечно, в обратном направлении. Согласно В. Я. Аносову [10], для нормальных систем удельный объем аддитивен, если состав выражен в весовых процентах. Следовательно, на основании неаддитивности кривых удельных объемов можно утверждать, что наша система не может быть отнесена к нормальным. Из рассмотрений этих же кривых можно качественно констатировать сжатие в системе. Представляло интерес количественно рассчитать его, по Бирону [9], по формуле:

$$D = \Sigma v - V,$$

где Σv — аддитивный молекулярный объем раствора;

V — молекулярный объем, вычисленный из плотности.

Как видно из рис. 5, в системе имеет место заметное сжатие, причем максимум его лежит около 50 мол. %.

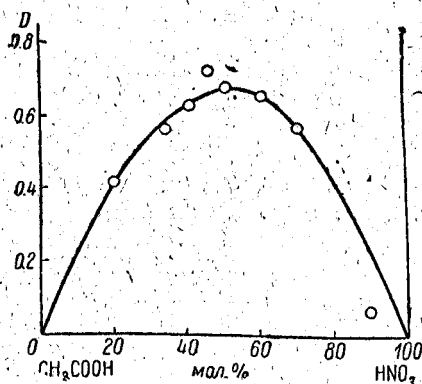


Рис. 5.

Таким образом, и по В. Я. Аносову и по Е. В. Бирону, мы получаем однозначный результат. Хотя сжатие само по себе еще не может служить доказательством наличия химического взаимодействия в системе^[10], однако, совместно с другими данными, оно подтверждает наличие химического взаимодействия между компонентами системы.

Выводы

1. При кристаллизации в системе: $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HNO}_3$ образуется химическое соединение в отношении 1:1 с т. пл. — 24.6° .
2. Оно плавится с разложением по схеме: $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HNO}_3$, причем степень его термической диссоциации, как показывают изотермы вязкости, с повышением температуры растет.
3. Данные Пикте не подтверждаются ни в отношении состава, ни в отношении перегонки соединения без разложения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pictet u. Geneguand, Ber., 35, 2526 (1902). — [2] См. А. И. Шатенштейн, Усп. хим., 8, вып. 6, 813 (1939). — [3] М. Усанович, ЖОХ, 9, 182 (1939). — [4] М. Усанович и Ш. Абидов, ЖОХ, 10, 223 (1940). — [5] Landolt, Bärnstein, 1, 336 (1935). — [6] Справочник Техн. энц., 10, 92; 5, 157 (1930). — [7] К. П. Мищенко, ЖПрХ, 2, 521 (1929). — [8] См. Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ (1941). — [9] См. Е. В. Бирон, ЖРХО, 41, 569 (1909); 45, 1985 (1913); 45, 2002 (1913). — [10] В. Я. Аносов, Изв. Сектора ФХА, 13, 71 (1940).

Поступило в Редакцию
3 апреля 1946 г.

PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS IN THE SYSTEM ACETIC ACID—NITRIC ACID

I. FUSIBILITY, VISCOSITY AND DENSITY OF THE SYSTEM

S. P. Miskijian and N. A. Trifonov

Summary

1. During the process of crystallization in the System $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{HNO}_3$ a compound is formed in a relation 1:1, with the m. p. 24.6° .
2. This compound is fused with dissociation according to the scheme $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HNO}_3$ the degree of its thermal dissociation growing with the increase of temperature, as shown by the viscosity isotherms.
3. The Picté data are not confirmed neither with respect to the composition nor with respect to the distillation of the compound without dissociation.