

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ УКСУСНАЯ КИСЛОТА — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

II. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И РЕФРАКЦИЯ СИСТЕМЫ

С. П. Мискиджьян и Н. А. Трифонов

Лаборатория физической и коллоидной химии Ростовского н/Д
Государственного университета

В предыдущей статье были изложены результаты изучения плавкости, вязкости и плотности системы. В настоящей статье мы коснемся свойств, указанных в заглавии.

Поверхностное натяжение

Один из нас [2, 3 и 4] и Р. В. Мерцлин [5] в своих работах теоретически и экспериментально обосновали применимость поверхностного натяжения для целей физико-химического анализа жидких систем.

Нами проводились измерения по методу Кантора [6] в модификации П. А. Ребиндера [7] с введением в установку некоторых дополнений. Ввиду того, что пары кислот, особенно азотной, могли действовать на пробку, мы брали предложенный одним из нас [8] сосудик закрытого типа, конструкция которого видна на рис. 1.

В качестве замыкающей жидкости между колпаком и сосудиком служила ртуть. Так как компоненты нашей системы обладают различной летучестью, то были приняты меры для устранения фракционного испарения во время измерений. Это достигалось тем, что воздух, идущий для образования пузырьков в жидкости, предварительно пропусклся через „гусек“ (рис. 2), который на одну треть был наполнен изучаемым раствором.

Воздух, медленно проходя над поверхностью раствора в „гуське“, насыщался его парами, благодаря чему в значительной мере компенсировалось испарение жидкости в сосудике для измерений. „Гусек“ хорошо оправдал себя в ряде предыдущих работ одного из нас [9]. Для предохранения от влаги в начале системы сосущей воздух, была установлена хлоркальцевая трубка.

Измерительный сосудик и „гусек“

находились рядом в термостате, в котором температура поддерживалась с точностью до $\pm 0.1^\circ$. Данные, полученные нами при измерении и при расчетах, приведены в табл. 1 и рис. 3.

Из рис. 3 мы видим, что изотермы являются практически прямолинейными. Известно, что изотерма поверхностного натяжения нормальных систем

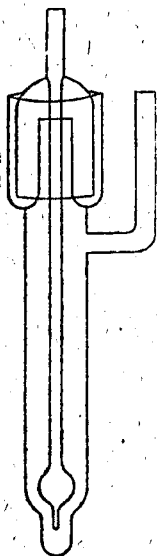


Рис. 1.



Рис. 2.

ТАБЛИЦА 1

Поверхностное натяжение и отклонение его от уравнения Стахорского

ММ опы- тов	Молекулярные проценты HNO ₃	σ_0°	$\Delta\sigma$	σ_{20°	$\Delta\sigma$	σ_{40°	$\Delta\sigma$
1	00.00	—	—	27.59	—	25.82	—
2	20.00	32.46	0.86	30.33	0.65	28.18	0.62
3	33.33	34.06	0.93	32.13	0.72	29.69	0.83
4	40.00	35.15	1.22	32.88	1.08	30.35	1.65
5	45.00	35.91	1.34	33.72	1.31	31.12	1.02
6	50.00	36.50	1.27	34.15	1.71	31.70	1.03
7	60.00	38.10	1.47	35.57	1.13	32.97	1.10
8	70.00	39.02	0.87	35.53	0.68	34.23	1.06
9	90.00	42.13	0.54	39.61	0.34	36.16	0.06
10	100.00	43.56	—	41.15	—	37.76	—

хорошо охватывается уравнением К. М. Стахорского [10]:

$$\sigma = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 (1-x) + \sigma_2 x}$$

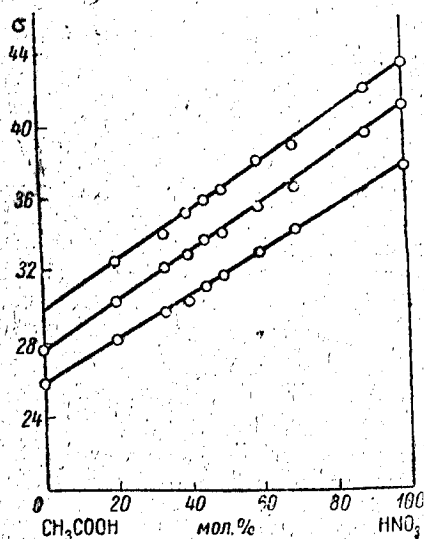
где: σ , σ_1 , σ_2 — поверхностное натяжение раствора и компонентов; x — молекулярные доли первого компонента.Если рассчитать отклонение $\Delta\sigma$ наших изотерм от гиперболических кривых, то увидим, что эти отклонения раз в десять превышают возможные ошибки опыта. На рис. 4 дана такая кривая для 20°. Как видно из рисунка, кривая имеет ясно выраженный максимум. При других температурах кривые

Рис. 3.

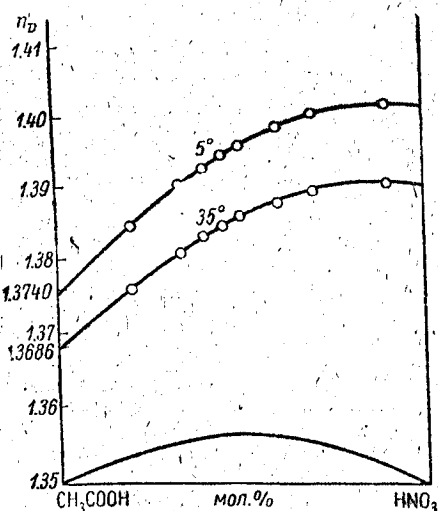


Рис. 4.

также имеют максимум, что при известных условиях может говорить о наличии химического взаимодействия между компонентами системы.

На основании работ одного из нас [4], изучаемую систему по форме ее изотерм поверхностного натяжения можно отнести как к системам с ассоциированными химически не взаимодействующими компонентами, так и к иррациональным системам. Как диаграмма плавкости, так и изотермы вязкости системы [1] дают нам право отнести ее к иррациональным системам.

Однако это заключение можно получить и на основании измерения одного только поверхностного натяжения.

В виду того, что поверхностное натяжение и дипольный момент у азотной кислоты (41.2 и 2.0)* больше, чем соответствующие величины у уксусной кислоты (27.6 и 0.8), то и при наличии ассоциированных компонентов здесь должна получиться согнутая изотерма, так как адсорбция молекул уксусной кислоты в данной системе усилена втягиванием внутрь раствора молекул азотной кислоты. Следовательно, прямолинейная изотерма может быть объяснена химическим взаимодействием между компонентами.

Допустив образование соединения в системе, слабое положительное отклонение изотермы от гиперболы можно объяснить, приняв, что поверхностное натяжение соединения и дипольный момент его больше, чем у компонентов. Эти допущения довольно вероятно. Так, например, хорошо известно, что в рациональных и иррациональных системах образовавшееся химическое соединение нередко имеет поверхностное натяжение больше, чем у компонентов [4]. Так же хорошо согласуются с современными представлениями допущения, что при соединении двух полярных молекул может образоваться вещество с большим дипольным моментом, если молекулы компонентов соединяются в цепочку.

Молекулы соединения в значительной мере должны втягиваться внутрь раствора, выталкивая на поверхность молекулы компонентов.

Все это приводит к сглаживанию возможного максимума или выпуклости изотерм, особенно в средней части, где можно ожидать максимальной концентрации соединения.

Рефракция

Показатель преломления системы измерялся на рефрактометре Пульфриха с термостатным устройством. Естественно, мы не могли опустить посеребренный колпачок в стаканчик призмы и покрывали стаканчик стеклом.

Постоянство температуры контролировалось двумя термометрами, один из которых находился в колпачке, а другой помещался сейчас же после призмы.

При определенной скорости циркуляции воды в трубке удавалось добиться совпадения показания двух термометров с точностью до 0.5°.

Приведем в табл. 2 результаты измерений и расчетов.

ТАБЛИЦА 2
Показатель преломления

№ опы- тов	Молекулярные проценты HNO ₃	Объемные проценты HNO ₃	n_D^{25}	n_D^{35}
1	00.00	00.00	—	1.3636
2	20.00	15.2	1.3849	1.3768
3	33.33	26.0	1.3909	1.3816
4	40.00	32.0	1.3932	1.3837
5	45.00	36.6	1.3949	1.3849
6	50.00	41.4	1.3963	1.3867
7	60.00	51.4	1.3990	1.3881
8	70.00	62.1	1.4007	1.3899
9	90.00	86.2	1.4017	1.3907
10	100.00	100.0	1.4030	1.3910

На рис. 5 даны изотермы показателя преломления в молекулярных процентах. По форме изотерм рефракции нашу систему можно отнести или к системам с ассоциированными химически невзаимодействующими компонен-

* Так как дипольного момента азотной кислоты в доступной нам литературе мы не нашли, то мы попробовали его оценить следующим способом:

$\mu_{\text{HNO}_3} = \mu_{\text{CH}_3\text{NO}_2} + \mu_{\text{HCl}} - \mu_{\text{CH}_3\text{Cl}} = 2.85 + 1.04 - 1.86 = 2.03$.
Данные для дипольных моментов взяты из книги Смайс [11].

тами или же к иррациональным системам, так как в 1939 г. один из нас и Г. К. Александров [12], а в 1940 г. В. Удовенко и С. Андриященко [13]

отметили, что выпуклые изотермы могут получиться и в первом случае. Различить эти случаи только на основании измерения показателя преломления пока не представляется возможным.

В нижней части рис. 5 приведены кривые отклонения показателей преломления системы от аддитивности для 5° М. Усанович и А. Степаньянц [14] на основании формулы Пульфриха пришли к заключению, что при построении изотерм показателя преломления следует выражать состав не в молекуляр-

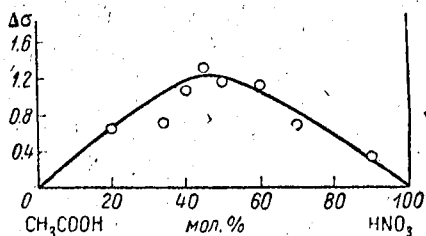


Рис. 5.

ных, а в объемных процентах. Это нами было сделано. Таким образом, построенные изотермы действительно имеют более значительную кривизну и являются более демонстративными, чем в молекулярных процентах.

Выводы

1. Измерено поверхностное натяжение системы: уксусная кислота — азотная кислота при 0, 20 и 40°.
2. Измерен показатель преломления указанной системы при 5 и 35°.
3. Изотермы поверхностного натяжения и показателя преломления указывают на образование в системе химического соединения, термически диссоциированного на свои компоненты.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. П. Мискиджян и Н. А. Трифонов, ЖОХ, 17, 1033 (1947). — [2] Н. А. Трифонов, Изв. Пермск. библ. н.-и. инст., 7 вып. 7—8, 341 (1931). — [3] Н. А. Трифонов, Изв. Сект. физ.-хим. anal. 12, 85 исл. (1940). — [4] Н. А. Трифонов, Физико-химический анализ двойных жидких систем по форме изотерм поверхностного натяжения. Докт. дисс., Ростов н/Дону (1940). — [5] Р. В. Мерцлин, Изв. физ.-хим. anal., 7, 265 (1935). — [6] Schrödinger, Ann. Phys., 46, 413 (1915). — [7] П. А. Ребиндер, Ж. эксп. биол. и мед., 4, 939 (1927); Biochem. Z., 187, 19 (1927); Z. phys. Chem., 147, 188 (1930). — [8] О. А. Осипов и Н. А. Трифонов, Тезисы докладов на I конференции молодых ученых Ростовского н/Д. Гос. ун-в., 28 (1940). — [9] Н. А. Трифонов и И. Ф. Пайков, Бюллетень ВХО им. Менделеева, 5, 28 (1940). — [10] К. М. Стахорский, Z. Elektroch., 34, 111 (1928). — [11] Смайс, Диелектрическая постоянная и структура молекул (1937). — [12] Н. А. Трифонов и Г. К. Александров, Бюллетень ВХО им. Менделеева, 9, 14 (1939). — [13] В. Удовенко и С. Андриященко, Изв. Узб. Фил. АН, 12, 17 (1940). — [14] Н. Усанович и Степаньянц, Изв. Узб. Фил. АН, 12, 3 (1940).

Поступило в Редакцию
31 мая 1946 г.

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

II. SURFACE TENSION AND REFRACTION OF THE SYSTEM

S. P. Miskidjian and N. A. Trifonov

Summary

1. The surface tension of the system acetic acid — nitric acid has been measured at 0, 20 and 40°.
2. The refraction index of the above system has been measured at 5 and 35°.
3. The isotherms of surface tension and of the refraction index point to the formation in the system of a chemical compound thermally dissociated into its constituents.