

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗУЕМЫХ $\text{HClO}_4$

## VI. СИСТЕМА $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$

*М. Усанович и Т. Сумарокова*

Лаборатория физической химии Среднеазиатского Государственного университета

Изучение систем, образуемых хлорной кислотой с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ее хлорзамещенными, показало, что  $\text{HClO}_4$  не взаимодействует с  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  [1], но дает молекулярные соединения с  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  [2],  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  [3] и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [4]. Взаимодействие наиболее выражено в системе  $\text{HClO}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$  и истолковано нами, как образование ацидиевых солей, в которых  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  и  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  играют роль оснований. Система  $\text{HClO}_4\text{—CCl}_3\text{COOH}$  находит себе аналогию в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CCl}_3\text{COOH}$  [6], а также в системе  $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$  [6], в которой также отсутствует взаимодействие между компонентами. Мы отметили в предыдущей статье [4] аналогию между системой  $\text{HClO}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$  и системой  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$  [7].

Представляется интересным для подтверждения правильности нашего толкования изучить систему  $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , в которой несомненно происходит кислотно-основное взаимодействие, и сопоставить результаты исследования этой системы с предыдущими, в особенности с системой  $\text{HClO}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$ .

Система  $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$  была изучена по плавкости Вико [8], который измерил также вязкость и плотность этой системы при 20 и 50°. Линде [9] изучил электропроводность водных растворов  $\text{HClO}_4$  при 25 и 50°, дойдя до 50 мол. %, т. е. до моногидрата.

Учитывая наличие этих экспериментальных данных, мы решили ограничиться получением полных диаграмм электропроводности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мы получили диаграмму электропроводности при температурах 20, 50 и 60°; изотерма 50° изучена нами очень подробно.

Данные по измерению электропроводности представлены в табл. 1. Диаграмма, построенная на основании данных таблицы, изображена на рис. 1. Из рассмотрения рисунка видно, что по мере прибавления воды к  $\text{HClO}_4$  электропроводность сначала растет, достигает значения  $\kappa_{50} = 0.2654$  при 54.3 мол. %  $\text{HClO}_4$ , после чего начинает вновь падать; проходит через минимум, соответствующий приблизительно 45 мол. %  $\text{HClO}_4$ , и затем уже круто возрастает, достигает максимального значения электропроводности  $\kappa_{50} = 0.7828$  приблизительно при 10 мол. %  $\text{HClO}_4$  и затем резко снижается до собственной электропроводности.

Минимуму электропроводности соответствует максимум вязкости, изученной Вико [8].

При сравнении наших измерений электропроводности с данными Линде видно, что при качественно общем ходе имеется значительное расхождение в абсолютных значениях. Данные Линде значительно выше полученных нами; изотерма электропроводности при 25° (Линде) близко подходит к изотерме, полученной нами при 50°, а его данные, относящиеся к 50°, лежат много выше наших данных при 60°. Хорошая сходимость измерений, полученных

ТАБЛИЦА 1

| Мол. %<br>HClO <sub>4</sub> | Электропроводность |        |        |
|-----------------------------|--------------------|--------|--------|
|                             | 20°                | 50°    | 60°    |
| 100.0                       | 0.0091             | 0.0106 | 0.0199 |
| 88.0                        | —                  | 0.1130 | —      |
| 84.7                        | 0.0108             | 0.1390 | 0.1545 |
| 77.5                        | 0.1352             | 0.1824 | 0.2055 |
| 71.8                        | Крист.             | 0.2189 | 0.2627 |
| 67.0                        | "                  | 0.2185 | 0.2593 |
| 63.0                        | "                  | 0.2501 | 0.2826 |
| 54.3                        | "                  | 0.2654 | 0.2973 |
| 53.6                        | "                  | 0.2628 | 0.2950 |
| 52.7                        | "                  | 0.2572 | 0.2960 |
| 51.3                        | "                  | 0.2550 | 0.2876 |
| 48.8                        | "                  | 0.2484 | 0.2818 |
| 47.5                        | "                  | 0.2508 | 0.2875 |
| 45.5                        | "                  | 0.2550 | 0.2896 |
| 45.2                        | "                  | 0.2540 | 0.2879 |
| 42.3                        | "                  | 0.2514 | 0.2818 |
| 41.8                        | 0.1566             | 0.2551 | 0.2903 |
| 38.1                        | —                  | 0.2744 | 0.3051 |
| 37.4                        | 0.1760             | 0.275  | 0.3137 |
| 29.0                        | 0.2448             | 0.3964 | 0.4480 |
| 23.5                        | 0.3666             | 0.5110 | 0.5775 |
| 17.3                        | 0.5000             | 0.6518 | 0.7333 |
| 12.9                        | 0.5704             | —      | —      |
| 11.0                        | —                  | 0.7653 | —      |
| 10.1                        | 0.6100             | —      | —      |
| 10.10                       | —                  | 0.7828 | —      |
| 7.62                        | —                  | 0.7524 | —      |
| 6.48                        | —                  | 0.7313 | —      |
| 5.83                        | —                  | 0.7000 | —      |
| 5.43                        | —                  | 0.6965 | —      |
| 4.50                        | —                  | 0.6504 | —      |
| 3.83                        | —                  | 0.6112 | —      |
| 3.56                        | —                  | 0.5736 | —      |
| 3.27                        | —                  | 0.5711 | —      |
| 2.76                        | —                  | 0.5161 | —      |
| 2.32                        | —                  | 0.4611 | —      |
| 1.97                        | —                  | 0.4085 | —      |
| 1.49                        | —                  | 0.3527 | —      |
| 1.00                        | —                  | 0.2700 | —      |
| 0.69                        | —                  | 0.2100 | —      |
| 0.42                        | —                  | 0.1400 | —      |
| 0.15                        | —                  | 0.0579 | —      |
| 0.10                        | —                  | 0.0384 | —      |

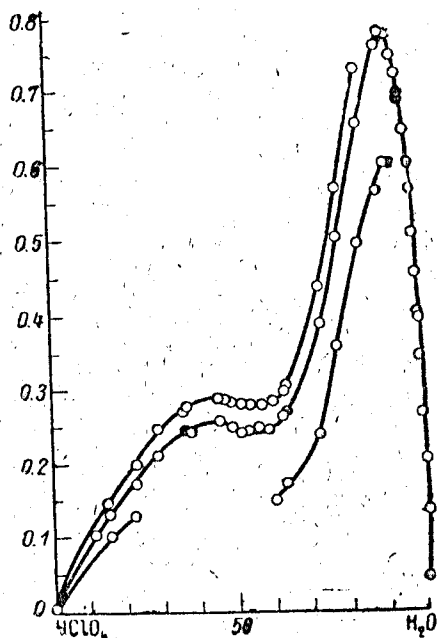


Рис. 1.

в отдельных сериях опытов, а также их меньшее абсолютное значение убеждают нас в правильности наших данных.

Воспользовавшись данными Вика [3] по вязкости, мы произвели исправление электропроводности на вязкость и получили кривую, которая представлена на рис. 2. Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Удельная электропроводность, исправленная на вязкость, проходит через максимум при 33 мол. % HClO<sub>4</sub>.

Нами был вычислен температурный коэффициент электропроводности, числовые значения которого приведены в табл. 3.

Как видно из рис. 3, температурный коэффициент электропроводности проходит через максимум, соответствующий 42 мол. % HClO<sub>4</sub>.

Молекулярная электропроводность сведена в табл. 4 и графически изображена на рис. 4 и 5.

Из рассмотрения кривых видно, что кривая молекулярной электропроводности, рассчитанной на H<sub>2</sub>O как электролит, и кривая молекулярной

электропроводности, рассчитанная на  $\text{HClO}_4$  как электролит, явно аномальны. Исправление молекулярной электропроводности на вязкость дает также

ТАБЛИЦА 2

| Мол. %<br>$\text{HClO}_4$ | Вязкость | Удельная<br>электропро-<br>водность | Исправленная<br>электропро-<br>водность |
|---------------------------|----------|-------------------------------------|-----------------------------------------|
| 10                        | 1.39     | 0.800                               | 1.109                                   |
| 20                        | 2.5      | 0.577                               | 1.529                                   |
| 30                        | 4.75     | 0.368                               | 1.748                                   |
| 35                        | 6.00     | 0.295                               | 1.771                                   |
| 40                        | 6.75     | 0.255                               | 1.720                                   |
| 42.5                      | 6.87     | 0.245                               | 1.676                                   |
| 50                        | 6.10     | 0.245                               | 1.496                                   |
| 55                        | 5.30     | 0.255                               | 1.335                                   |
| 60                        | 4.50     | 0.235                               | 1.147                                   |
| 65                        | 3.10     | 0.230                               | 0.713                                   |
| 70                        | 3.00     | 0.225                               | 0.675                                   |
| 80                        | 2.00     | 0.190                               | 0.330                                   |
| 90                        | 1.40     | 0.090                               | 0.126                                   |

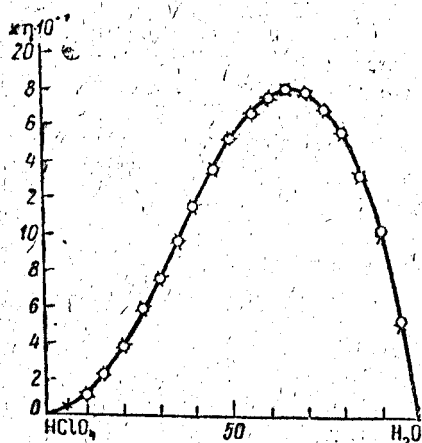


Рис. 2.

аномальные кривые и указывает на то, что в данном случае электролитом является продукт соединения, т. е. гидраты  $\text{HClO}_4$ .

### Обсуждение результатов

Наши измерения электропроводности, равно как и измерения вязкости, произведенные Виком [8], показывают, что в жидкой фазе нашей системы

ТАБЛИЦА 3

| Мол. %<br>$\text{HClO}_4$ | $\alpha$ (в %) |       |
|---------------------------|----------------|-------|
|                           | 60-50          | 50-20 |
| 5                         | —              | 1.22  |
| 10                        | 0.63           | 1.90  |
| 15                        | 0.92           | 3.01  |
| 20                        | 1.10           | 3.69  |
| 25                        | 1.23           | 5.06  |
| 30                        | 1.37           | 5.76  |
| 35                        | 1.53           | 5.97  |
| 40                        | 1.55           | 6.15  |
| 45                        | 1.55           | 6.23  |
| 50                        | 1.51           | —     |
| 55                        | 1.40           | —     |
| 60                        | 1.35           | —     |
| 65                        | 1.25           | —     |
| 70                        | 1.13           | —     |
| 75                        | 1.03           | —     |
| 80                        | 0.88           | 3.35  |
| 85                        | 0.74           | 2.65  |
| 90                        | 0.55           | 1.65  |

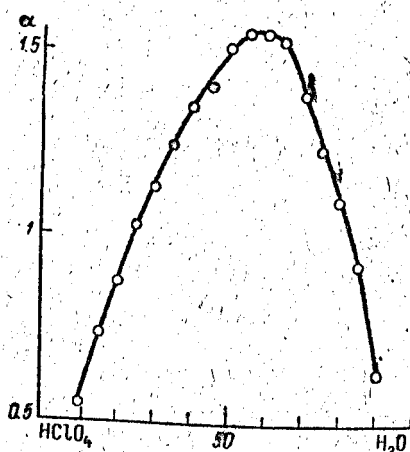


Рис. 3.

происходит глубокое взаимодействие между компонентами. Диаграммы удельной электропроводности и вязкости в общем похожи на полученные нами [4] для системы  $\text{HClO}_4$ — $\text{CH}_3\text{COOH}$  с той, однако, разницей, что в этой последней максимум вязкости и отве-

ТАБЛИЦА 4

| Мол. %<br>HClO <sub>4</sub> | Электролит H <sub>2</sub> O |                    |                              | Электролит HClO <sub>4</sub> |                    |                              |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|
|                             | Разведе-<br>ние             | Электропроводность |                              | Разведе-<br>ние              | Электропроводность |                              |
|                             |                             | Молекуляр-<br>ная  | Исправленная<br>молекулярная |                              | Молекуляр-<br>ная  | Исправленная<br>молекулярная |
| 84.7                        | 330                         | 44.60              | 72.60                        | 59.62                        | 8.05               | 13.11                        |
| —                           | 240                         | —                  | 91.20                        | 59.99                        | —                  | 22.79                        |
| 77.5                        | 207                         | 37.61              | 95.28                        | 60.10                        | 10.96              | 27.03                        |
| —                           | 182                         | —                  | 101.64                       | —                            | —                  | —                            |
| 67.0                        | 126                         | 30.11              | 109.76                       | 61.8                         | 13.75              | 54.06                        |
| —                           | 115                         | —                  | 110.00                       | —                            | —                  | —                            |
| 64.3                        | 114                         | 28.28              | 111.37                       | 62.3                         | 15.54              | 60.38                        |
| —                           | 95                          | —                  | 119.56                       | —                            | —                  | —                            |
| 54.3                        | 77                          | 20.26              | 105.25                       | 64.9                         | 17.05              | 88.32                        |
| 48.8                        | 64                          | 16.80              | 96.79                        | 67.3                         | 16.64              | 101.57                       |
| 45.5                        | 58                          | 14.17              | 93.36                        | 69.1                         | 16.94              | 112.00                       |
| 42.6                        | 53                          | 13.09              | 88.86                        | 71.3                         | 17.64              | 119.76                       |
| 38.1                        | 46                          | 12.38              | 79.75                        | 74.6                         | 20.14              | 129.79                       |
| 29.0                        | 37                          | 13.38              | 63.46                        | 89.8                         | 32.77              | 155.3                        |
| 17.3                        | 28                          | 17.75              | 38.75                        | 131.2                        | 84.63              | 185.0                        |
| 0.4                         | 18                          | —                  | 2.52                         | 183.0                        | 141.1              | 210.1                        |
|                             |                             |                    |                              | 228                          | 178.5              | 238.8                        |
|                             |                             |                    |                              | 271                          | 215.9              | 265.1                        |
|                             |                             |                    |                              | 316                          | 231.1              | 277.3                        |
|                             |                             |                    |                              | 370                          | 257.7              | 296.4                        |
|                             |                             |                    |                              | 434                          | 282.3              | 310.5                        |
|                             |                             |                    |                              | 510                          | 301.9              | 335.3                        |
|                             |                             |                    |                              | 594                          | 339.2              | 359.6                        |
|                             |                             |                    |                              | 691                          | 358.2              | 376.1                        |
|                             |                             |                    |                              | 808                          | 372.6              | 395.2                        |
|                             |                             |                    |                              | 969                          | 393.8              | 407.2                        |
|                             |                             |                    |                              | 1165                         | 416.2              | 457.4                        |
|                             |                             |                    |                              | 1826                         | 493.0              | 458.0                        |
|                             |                             |                    |                              | 2647                         | 555.8              | 561.4                        |
|                             |                             |                    |                              | 4187                         | 586.2              | 586.2                        |
|                             |                             |                    |                              | 11551                        | 668.9              | 668.9                        |
|                             |                             |                    |                              | 17649                        | 677.7              | 677.7                        |

чающий ему минимум удельной электропроводности приходится на рациональный состав HClO<sub>4</sub> · 2CH<sub>3</sub>COOH, в системе же HClO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O они занимают положение, промежуточное между HClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O и HClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

Температурный коэффициент удельной электропроводности, ход которого в системе HClO<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>COOH отражает два соединения, в системе HClO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O проходит только через максимум, также занимающий положение, промежуточное между моно- и дигидратом хлорной кислоты (рис. 3).

Кривая исправленной электропроводности (рис. 2) похожа на соответствующую кривую системы HClO<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>COOH, но имеет более

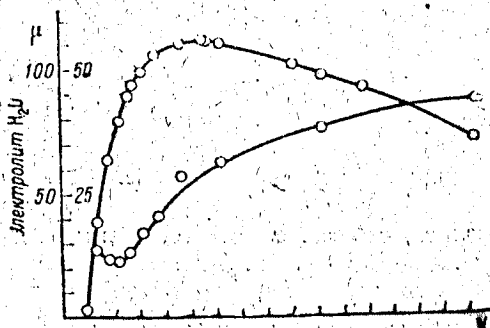


Рис. 4. Электролит H<sub>2</sub>O.

правильный ход. Результаты расчета по формуле [10]  $\chi\eta = \lambda x(1-x)^2$  приведены в табл. 5 и нанесены в виде кружочков на рис. 2, на котором крестиками обозначены значения  $\chi\eta$ , полученные из экспериментальных данных.

Было бы, однако, неправильным видеть в таком совпадении доказательство того, что кривая (рис. 2) вполне отвечает закону действия масс и что, следовательно, электропроводность нашей системы определяется дигидратом

ТАБЛИЦА 5

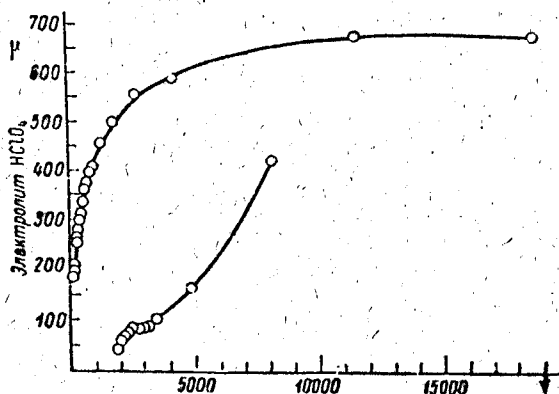
| Мол. %<br>HClO <sub>4</sub> | Вычисленные | Экспериментальные |
|-----------------------------|-------------|-------------------|
| 5                           | 0.543       | —                 |
| 10                          | 0.963       | 1.100             |
| 15                          | 1.285       | —                 |
| 20                          | 1.523       | 1.529             |
| 25                          | 1.666       | —                 |
| 30                          | 1.749       | 1.748             |
| 35                          | 1.761       | 1.785             |
| 40                          | 1.713       | 1.720             |
| 45                          | 1.618       | —                 |
| 50                          | 1.487       | 1.497             |
| 55                          | 1.320       | 1.332             |
| 60                          | 1.142       | 1.134             |
| 65                          | 0.940       | 0.938             |
| 70                          | 0.709       | 0.713             |
| 75                          | 0.559       | —                 |
| 80                          | 0.380       | 0.380             |
| 85                          | 0.226       | 0.224             |
| 90                          | 0.107       | 0.126             |

ТАБЛИЦА 6

| Мол. %<br>HClO <sub>4</sub> | $\nu_{H_2O}$ | $\nu_{HClO_4}$ | $\chi\eta$ | $\lambda \cdot 10^3$ |
|-----------------------------|--------------|----------------|------------|----------------------|
| 84.7                        | 0.3300       | 0.0596         | 0.225      | 4.4                  |
| 77.7                        | 0.2070       | 0.0601         | 0.445      | 5.5                  |
| 67.0                        | 0.1260       | 0.0618         | 0.820      | 6.4                  |
| 64.3                        | 0.1140       | 0.0623         | 0.920      | 6.5                  |
| 54.3                        | 0.0770       | 0.0649         | 1.310      | 6.5                  |
| 48.8                        | 0.0640       | 0.0673         | 1.540      | 6.3                  |
| 45.5                        | 0.0580       | 0.0691         | 1.625      | 6.6                  |
| 42.6                        | 0.0530       | 0.0713         | 1.675      | 6.7                  |
| 38.1                        | 0.0460       | 0.0746         | 1.760      | 5.9                  |
| 29.0                        | 0.0370       | 0.0898         | 1.730      | 5.8                  |
| 17.3                        | 0.0280       | 0.1312         | 1.420      | 5.2                  |
|                             |              |                |            | Среднее 6.0          |

хлорной кислоты. Как мы уже отмечали в предыдущих статьях этой серии, формула, по которой произведен расчет, не учитывает изменения объема; между тем, в нашей

системе происходит значительное сжатие [9]. Поэтому мы решили произвести расчеты по другой формуле [2], учитывающей изменение объема. Ока-

Рис. 5. Электролит HClO<sub>4</sub>.

залось, что  $\chi\eta\nu_1\nu_2 = k$  сохраняет постоянное значение в большом интервале концентраций (табл. 6), между тем как  $\chi\eta\nu_1\nu_2^2$  имеет определенный ход.

Таким образом, результаты применения двух формул приводят к противоречивым выводам, так как табл. 6 говорит в пользу того, что электролитом нашей системы является HClO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O.

### Выводы

1. Изучена электропроводность системы HClO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O при температурах 20, 50 и 60°.

2. Диаграмма электропроводности, так же как и диаграммы других свойств, отражает химическое взаимодействие в системе; из гидратов хлорной кислоты в жидкой фазе проявляются, повидимому  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Т. Сумарокова и З. Гришкун, ЖОХ, 16, 1991 (1946). — [2] Т. Сумарокова и М. Усанович, ЖОХ, 17, 157 (1947). — [3] М. Усанович и Т. Сумарокова, ЖОХ, 17, 163 (1947). — [4] М. Усанович и Т. Сумарокова, ЖОХ, 1435 (1947). — [5] М. Усанович и В. Тартаковская, ЖОХ, 16, 1987 (1946). — [6] М. Усанович, Т. Сумарокова и В. Удовенко, ЖОХ, 9, 1967 (1939); Acta Physicochimica 11, 505 (1933). — [7] М. Усанович и А. Наумова, ЖОХ, 5, 712 (1905). — [8] Van Wyk, Zschr. anorg. Chem., 48, 42 (1906). — [9] Linde, Zschr. Elektr., 30, 255 (1924). — [10] М. Усанович, ЖФХ, 7, 871 (1936); Acta Physicochimica, 3, 703 (1935).

Поступило в Редакцию  
28 сентября 1945 г.

ELECTROCONDUCTIVITY, VISCOSITY AND DENSITY OF THE BINARY SYSTEMS FORMED BY  $\text{HClO}_4$ VI. THE SYSTEM  $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 

*M. Usanovich and T. Sumarokova*

## Summary

1. The electroconductivity of the system  $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{O}$  at 20, 50 and 60° has been studied.

2. The electroconductivity diagram, as well as the diagrams of other properties show the chemical interaction in the system; the hydrates of chloric acid which seem to appear in the liquid phase are:  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .