

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ УКСУСНАЯ КИСЛОТА — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

III. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ

С. П. Мискиджян и Н. А. Трифонов

Лаборатория физической и коллоидной химии Ростовского п/Д. Государственного университета

В предыдущих сообщениях [1] опубликованы результаты по изучению плавкости, вязкости, плотности, поверхностного натяжения и показателя преломления системы. В настоящей статье мы сообщаем наши данные по электропроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электропроводность системы измерялась методом Кольрауша (по схеме Джонса и Джозефа) [2]. Источником тока служил генератор звуковой частоты. В качестве реохорда мы пользовались барабанным мостиком, представлявшим точную копию прибора фирмы Хартман и Браун, имевшим длину проволоки в 3 метра. Для измерений служил сосудик Аррениуса, крышка которого была плотно пригнана к сосуду и пропарафинирована для защиты ее от действий кислот. Температура измеряемого раствора поддерживалась термостатом с точностью 0.1°.

С целью установления достижения равновесия электропроводность измерялась во времени.

ТАБЛИЦА 1

Удельная электропроводность системы

№ раствора	Состав в мол. % HNO_3	Через 3 часа	Через 6 суток		Через 70 суток	
		$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\kappa_{85} \cdot 10^4$	$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\kappa_{85} \cdot 10^4$
1	00.00	0.00109*	—	—	—	—
2	10.00	0.01612*	0.057	0.122	0.104	0.104
3	20.00	0.06787	0.690	1.216	0.851	1.310
4	33.33	3.667	4.333	7.400	3.732	6.410
5	40.00	7.337	10.256	16.800	7.299	12.240
6	45.00	11.510	15.507	25.100	12.312	19.670
7	50.00	17.730	20.272	32.567	18.023	28.660
8	60.00	36.850	—	—	38.382	56.610
9	70.00	63.810	73.433	99.990	65.632	89.720
10	80.00	87.280	92.416	115.50	108.41	138.80
11	90.00	124.00	118.09	129.70	120.95	146.00
12	100.00	297.00	321.94	317.12	—	—

* Измерены при 25°.

В табл. 1 мы приводим данные, полученные при измерении удельной электропроводности при 0 и 25° через 3 часа, 6 суток и 70 суток после

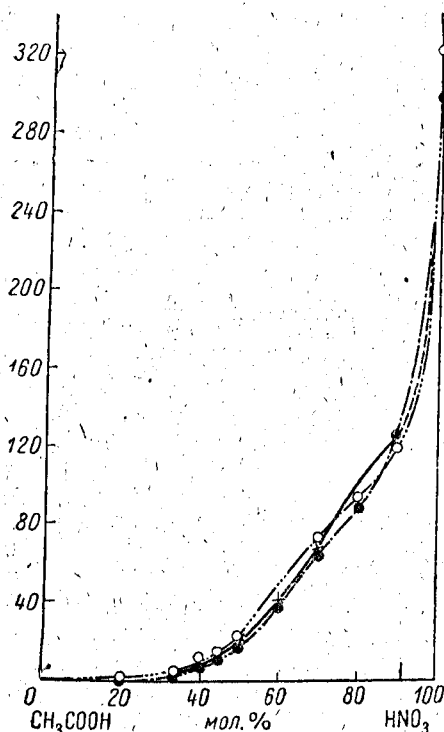


Рис. 1.

.....• χ_0 , измеренная через 3 часа после приготовления смеси;
 X—X—X χ_{70} , измеренная через 70 дней после приготовления смеси;
 O—O—O χ_6 , измеренная через 6 дней после приготовления смеси.

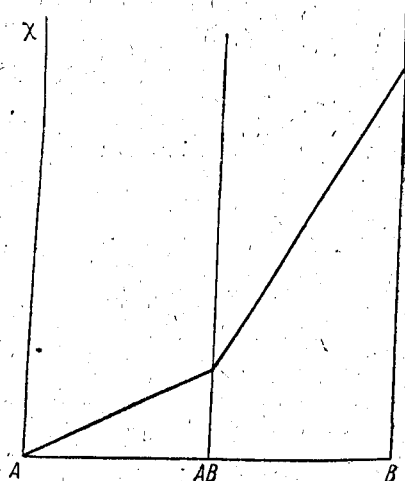


Рис. 2.

приготовления системы. На рис. 1 приведены кривые удельной электропроводности при 0°, в зависимости от времени.

На основании табл. 1 и кривых можно сказать, что электропроводность раствора во времени несколько изменяется, но какую-либо простую зависимость в этих изменениях заметить трудно. Сама форма изотерм удельной электропроводности не совсем обычная, она несколько похожа (но не полностью) на форму изотерм систем: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ и $\text{CCl}_3\text{COOH—}$

H_2SO_4 , изученных М. И. Усановичем [3]. Полученная изотерма должна быть отнесена, согласно схемам М. А. Клочко [4], к его типу VIII, приводимому нами на рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

Приведенная электропроводность системы

№ раствора	Состав в мол. % HNO_3	% η_0	% η_{15}
1	00.00	0.019	—
2	20.00	1.997	17.02
3	33.33	129.9	112.6
4	40.00	263.9	217.3
5	45.00	399.8	351.5
6	50.00	601.4	485.9
7	60.00	1072.0	876.3
8	70.00	1452.0	1192.3
9	90.00	1730.4	1454.2
10	100.00	3632.4	2652.0

Следует только иметь в виду, что тип VIII относится к рациональной системе, а мы имеем дело с иррациональной системой.

Если попытаться исключить влияние вязкости на удельную электропроводность, т. е. рассчитать „приведенную“ электропроводность по формуле: $\kappa_{np} = \kappa \cdot \eta$, как это нередко делают, то получим данные, приведенные в табл. 2.

Кривые приведенной электропроводности даны на рис. 3. Здесь, так же как и на рис. 1, чрезвычайно большая проводимость азотной кислоты подавляет возможные особенности изотермы электропроводности, связанные с химическим процессом в системе.

Прямого указания на наличие химического взаимодействия в системе на полученных нами изотермах электропроводности, при современном знании ее для двойных систем, найти нельзя. Можно сказать только то, что образовавшееся в системе химическое соединение, повидимому, не проводит ток или проводит его очень слабо, так как в противном случае на изотермах удельной электропроводности должен был бы получиться максимум, в виду того, что возрастание вязкости в системе незначительно. По этой же причине указанный максимум не должен был бы исчезать на изотерме „приведенной“ электропроводности [5].

Нами рассчитана и молекулярная электропроводность системы по формуле: $\lambda = \kappa \cdot \varphi$, где φ — выраженный в мл объем раствора, содержащий грамм-молекулу растворенного вещества.

В табл. 3 и на рис. 4 приведены данные для молекулярной электропроводности растворов, полученные через 3 часа после приготовления системы при 0°.

ТАБЛИЦА 3
Молекулярная электропроводность системы

Состав раствора в мол. % HNO_3	Электролит HNO_3		Электролит CH_3COOH	
	φ	λ	φ	λ
10.00	548.2	87.71	60.9	0.976
20.00	262.2	178.30	67.30	45.76
33.33	155.8	561.3	75.6	275.45
40.00	122.9	901.7	82.3	604.08
45.00	107.6	1238.5	88.0	1012.9
50.00	95.4	1691.4	95.4	1681.4
60.00	76.7	2826.4	115.4	4252.5
70.00	63.9	4077.5	149.2	9524.5
80.00	54.2	4623.3	223.7	20525.5
90.00	46.7	5790.8	421.1	52253.6

Как видим, кривые молекулярной электропроводности аномальны независимо от того, какой компонент принят за электролит. Резкое падение проводимости азотной кислоты при разбавлении ее уксусной кислотой, возможно, говорит о том, что электропроводность в системе определяет в основном

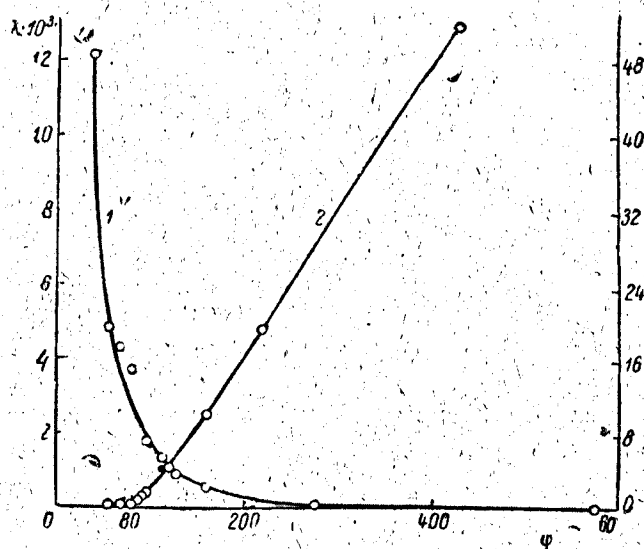


Рис. 4.

1 — $\lambda \text{ HNO}_3$; 2 — $\lambda \text{ CH}_3\text{COOH}$.

именно азотная кислота. На это же указывает и резкое возрастание проводимости уксусной кислоты при разбавлении ее азотной.

Нами рассчитан также относительный температурный коэффициент удельной электропроводности нашей системы:

$$\alpha = \frac{\kappa_{25} - \kappa_0}{25 \cdot \kappa_{25}}$$

Результаты приведены в табл. 4 и на рис. 5.

ТАБЛИЦА 4
Температурный коэффициент
электропроводности

№ раствора	Состав в мол. %	$\alpha = \frac{\kappa_{25} - \kappa_0}{25 \cdot \kappa_{25}}$
	HNO_3	
1	10.00	0.0147
2	20.00	0.0141
3	33.33	0.0167
4	40.00	0.0161
5	45.00	0.0150
6	50.00	0.0149
7	60.00	0.0129
8	70.00	0.0108
9	80.00	0.0089
10	90.00	0.0069
11	100.00	0.0025

В изученных М. И. Усановичем [8] нормальных по проводимости системах: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{CCl}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ кривые относительных температурных коэффициентов параллельны оси концентраций. Автор ставит это в связь с отсутствием химического взаимодействия в системах, объясняя постоянство температурного коэффициента тем, что электропроводность растворов всецело обуславливается электропроводностью серной кислоты.

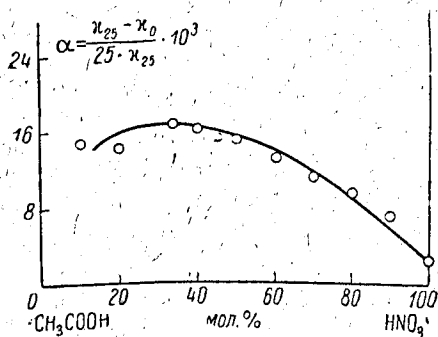


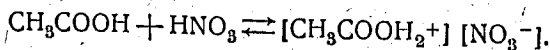
Рис. 5.

Наши изотермы удельной электропроводности подобны изотермам в разбавляемых системах, кривая же относительного температурного коэффициента электропроводности имеет характерный ход и обладает максимумом. Отсюда мы позволяем себе сделать заключение о наличии химического взаимодействия в системе. Таким образом, при одинаковой форме изотерм проводимости для систем без химического взаимодей-

действия и со взаимодействием о последнем, по видимому, можно судить по виду кривых относительного температурного коэффициента электропроводности.

Обсуждение результатов

Механизм взаимодействия между компонентами нашей системы лучше всего можно объяснить с точки зрения теории кислот и оснований Бренстеда [6], приняв, что уксусная кислота в изучаемой нами системе играет роль основания, а азотная — роль кислоты. Реакцию между кислотами можно представить так:



Как уже указывалось, электролитом в нашей системе является азотная кислота. Приведенный механизм взаимодействия компонентов хорошо объясняет резкое падение изотермы удельной электропроводности при разбавлении азотной кислоты уксусной. Однако, наблюдаемое сильное понижение проводимости можно объяснить не только этим, но и тем, что ион H^+ , который сообщает высокую проводимость азотной кислоте, при разбавлении ее заряд, уменьшает свою подвижность примерно в 10 раз.

Мы исходим из того, что подвижность иона H^+ равна 313, а подвижность иона CH_3COO^- составляет 35 [7], и что ион $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ близок по структуре и размерам иону CH_3COO^- .

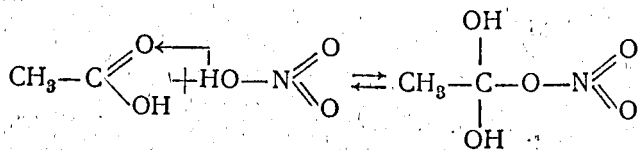
Этим же предположением можно объяснить чрезвычайно медленное возрастание электропроводности уксусной кислоты при разбавлении ее азотной и отсутствие максимума на изотерме удельной электропроводности; так как, согласно сказанному, электропроводность образующегося в системе соединения, при прочих равных условиях, должна быть ориентировочно раз в 10 меньше проводимости азотной кислоты. Если же учесть влияние разбавления вдвое, то электропроводность образовавшегося соединения будет отличаться от электропроводности чистой азотной кислоты (при одинаковой температуре) приблизительно раз в 20.

При сравнении полученных нами величин удельной электропроводности при 0° для чистой азотной кислоты и эквимолярного раствора, получим следующее (табл. 1):

- 1) Удельная электропроводность азотной кислоты $\kappa = 297$.
- 2) Удельная электропроводность эквимолярного раствора $\kappa = 17.7$.

Отношение этих величин составляет приблизительно 17. Разумеется, такой подсчет является довольно грубым, но он до некоторой степени подтверждает наше толкование изотермы электропроводности.

Что касается строения образующегося в системе соединения кислот, то для него, с точки зрения классической теории строения, можно было бы принять, в качестве наиболее вероятной, формулу, вытекающую из реакции:



Наличие двух гидроксильных групп у одного углеродного атома делает это соединение мало прочным, что хорошо согласуется с результатами наших исследований.

Выводы

1. Изучена при 0 и 25° электропроводность системы: $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{HNO}_3$ в зависимости от времени хранения и показано, что она мало изменяется со временем.
2. Подсчитаны относительный температурный коэффициент, „приведенная“ и молекулярная электропроводности системы.
3. Реализован один из типов изотерм электропроводности, предсказанный М. А. Ключко (выпуклая к оси состава изотерма, наблюдаемая также и для систем без взаимодействия).
4. Показано, что в системе проводит ток азотная кислота и что образующееся соединение не является электролитом, а, наоборот, связывая азотную кислоту понижает проводимость системы.
5. Отмечено, что в случае одинаковой формы изотерм удельной электропроводности для систем с химическим взаимодействием и без него, можно отличить их друг от друга по кривой температурного коэффициента электропроводности, которая в системах с химическим взаимодействием обладает определенной кривизной, а в системах без химического взаимодействия прямолинейна.
6. Доказано, что уксусная кислота в системе играет роль основания, а азотная — кислоты и дано строение образующегося соединения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. П. Мискиджьян и Н. А. Трофимов, ЖОХ, 17, 1033, 1231 (1947). — [2] G. Jones and K. Joseph, J. Am. Soc., 50, 1049 (1928). — [3] М. Усанович, ЖФХ, 6, 923 (1935). — [4] Н. С. Курнаков, Введение в физ.-химич. анализ, 358—366 (1940). — [5] М. Усанович, ЖОХ, 10, 959 (1940). — [6] I. N. Brønsted, Rec. trav. chim. 42, 718 (1928). — [7] П. Ж. Крейтон, Основы электрохимии, 129 (1937).

Поступило в Редакцию
9 октября 1946 г.