

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ АЗОТНАЯ
КИСЛОТА — ВОДА

О. П. Чануквадзе

Тбилисский Государственный университет им. И. В. Сталина, Лаборатория
неорганической химии

Введение

Системы из минеральных кислот и воды изучались различными методами для выяснения состава образующихся в этих системах соединений — гидратов. Для этого кроме термического анализа применялись измерения электропроводности, вязкости, плотности и т. п., но величины каждого из этих свойств почти всегда определялись при одной и той же температуре.

Между тем системы из кислот и воды являются иррациональными, так как образующиеся в них соединения в значительной степени диссоциируют на свои компоненты и существуют в довольно ограниченном интервале температур, границы которого не всегда могут быть четко определены, так как степень диссоциации тоже меняется при изменении температуры. Отсюда следует, что иррациональные системы должны изучаться при разных температурах для возможности суждения о составе и прочности образующихся в них соединений. Из методов физико-химического анализа на первом месте следует поставить термический (плавкость — растворимость), который, однако, должен быть дополнен другими методами [1].

Для проверки высказанной точки зрения мы выбрали систему азотная кислота — вода, термические свойства которой хорошо известны.

Приготовление веществ

Продажная азотная кислота смешивалась с равным объемом конц. серной кислоты и перегонялась под вакуумом. Полученную кислоту проверяли на чистоту и опять перегоняли фракционно под вакуумом. Концентрация кислоты нужной фракции проверена аналитически и найдена равной 99.47% весовых. Для измерений готовили раствор по весу с учетом 0.53% воды в кислоте.

Вода приготавливалась и хранилась с обычными предосторожностями.

Электропроводность

Электропроводность системы азотная кислота — вода изучена разными авторами [2, 3, 4, 5] в разных условиях. Нами определялась электропроводность этой системы при пяти температурах: 0, 10, 20, 30 и 40° (табл. 1).

Из рис. 1 видно, что изотермы электропроводности при 0 и 10° имеют излом, отвечающий 25 мол. % азотной кислоты, т. е. составу найденного термическим анализом тригидрата $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [6]. С повышением температуры этот излом выпрямляется и затем исчезает. С повышением температуры электропроводность сильно растет для менее концентрированных растворов,

ТАБЛИЦА 1

№№ ОПЫТОВ	% HNO ₃		Электропроводность $\kappa \cdot 10$					Температурный коэффициент	
	вес.	мол.	0°	10°	20°	30°	40°	0—10°	10—20°
1	7.82	2.367	2.370	2.81	3.08	3.44	3.71	1.740	1.177
2	15.29	4.896	2.70	3.18	8.58	4.62	—	1.613	1.189
3	18.78	6.20	3.39	3.96	4.55	4.86	—	1.552	1.527
4	22.99	7.857	4.22	4.90	5.35	5.86	6.34	1.488	1.222
5	25.49	8.90	4.31	4.95	5.56	5.88	6.38	1.388	1.262
6	27.7	9.87	4.38	5.01	5.59	6.00	6.43	1.502	1.368
7	29.82	10.82	4.42	5.06	5.50	6.05	6.42	1.395	—
8	33.87	12.76	4.32	5.08	5.67	5.99	6.43	1.674	1.197
9	41.3	17.14	3.94	4.68	5.27	5.59	5.99	1.715	1.188
10	48.7	21.34	3.30	4.01	4.68	5.13	5.34	1.879	1.355
11	53.86	25.0	2.78	3.36	3.89	4.28	4.75	1.888	1.462
12	54.08	25.18	2.77	3.29	3.85	4.22	—	1.750	1.540
13	57.5	27.89	2.70	3.18	3.58	3.73	—	1.736	1.183
14	60.26	30.23	2.60	3.17	3.45	3.53	4.12	1.669	1.102
15	64.03	33.72	2.45	2.65	2.86	3.17	3.55	1.417	0.784
16	72.3	42.72	1.98	2.20	2.37	2.74	3.02	1.053	0.745
17	79.09	51.72	1.50	1.59	1.71	1.84	1.94	0.584	0.728
18	83.52	59.16	1.07	1.10	1.22	1.29	1.38	0.517	1.033
19	90.18	72.4	0.87	0.90	0.98	1.04	1.08	0.360	0.805
20	93.97	81.7	0.42	0.51	0.53	0.57	—	—	—
21	99.5	98.31	0.369	0.376	0.390	0.390	0.376	—	—

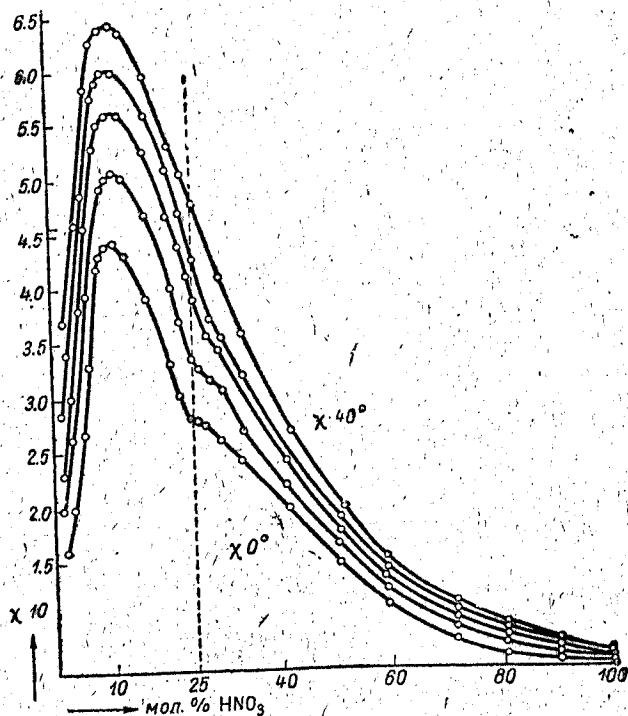


Рис. 1.

что хорошо видно на левой стороне диаграммы. Для более концентрированных растворов это повышение электропроводности постепенно становится меньшим; и наконец для раствора, содержащего 99.5 вес. % кислоты, с повы-

нением температуры электропроводность уменьшается, что вызвано, очевидно, частичным разложением азотной кислоты. На диаграмме это не показано потому, что уменьшение электропроводности незначительное при той температуре, при которой раствор измерен и масштаб ординаты не позволяет нанести его на диаграмме. Что касается максимума электропроводности, то его никак нельзя связать с каким-либо химическим взаимодействием в системе.

Вязкость

Изотермы вязкости имеют максимум, смещающийся от 27 мол. % азотной кислоты при низких температурах до 31 мол. % при 40° (табл. 2). Почти аналогичный вид кривой получается по данным Вингхема и Стона [7]. Как видно из рис. 2, на изотерме 0° максимум вязкости получается при 27.8 мол. % азотной кислоты, что дает отклонение от состава тригидрата на 2.8 мол. %. С повышением температуры вязкость сильно уменьшается и максимум перемещается в сторону менее вязкого компонента.

Удельный вес изучался нами главным образом в качестве вспомогательного свойства для вычисления величин вязкости.

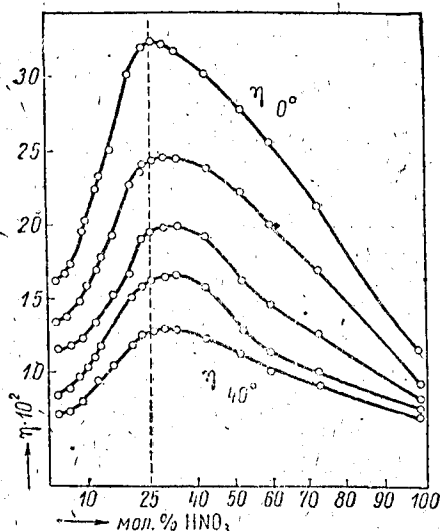


Рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

№№ опытов	мол. % HNO ₃		Вязкость $\eta \cdot 10^2$					Температурный коэффициент		Удельный вес			
	вес.	мол.											
			0°	10°	20°	30°	40°	0—10°	10—20°	0°	10°	20°	30°
1	7.82	2.367	1.62	1.35	1.17	0.87	0.75	1.892	1.175	1.069	1.064	1.059	1.053
2	10.52	3.25	—	1.38	1.25	0.87	0.749	—	2.429	1.066	1.062	1.057	1.052
3	15.29	4.896	1.68	1.38	1.21	0.88	0.760	1.960	1.517	1.100	1.093	1.086	1.073
4	18.79	6.206	1.77	1.42	1.19	0.977	0.783	2.202	2.020	1.138	1.130	1.121	1.113
5	22.99	7.857	1.94	1.52	1.24	1.02	0.885	2.424	2.029	1.169	1.162	1.155	1.149
6	25.49	8.903	1.970	1.54	1.24	1.04	0.900	2.458	2.158	1.172	1.166	1.159	1.152
7	27.70	9.87	2.08	1.63	1.316	1.08	0.94	2.470	2.177	1.199	1.192	1.184	1.177
8	33.87	12.76	2.27	1.73	1.37	1.14	0.99	2.671	2.323	1.240	1.232	1.223	1.215
9	35.46	13.57	2.34	1.80	1.48	1.25	—	2.610	1.951	1.230	1.224	1.212	1.201
10	41.3	17.14	2.52	1.95	1.54	1.27	1.08	2.751	2.35	1.243	1.236	1.227	1.218
11	49.73	22.05	3.07	2.30	1.69	1.54	1.206	2.864	2.491	1.373	1.364	1.355	1.347
12	53.86	25.00	3.22	2.38	1.94	1.66	1.290	3.034	2.037	1.388	1.380	1.371	1.363
13	57.5	27.89	3.28	2.47	1.95	1.62	1.305	2.787	2.404	1.354	1.332	1.328	1.317
14	61.1	30.98	3.26	2.49	2.03	1.64	1.34	2.651	2.237	1.385	1.374	1.367	1.358
15	64.03	33.72	3.18	2.48	2.004	1.65	1.28	2.480	2.192	1.392	1.387	1.382	1.374
16	72.3	42.72	3.05	2.88	2.01	1.63	1.27	—	1.856	1.425	1.416	1.401	1.395
17	79.09	51.72	2.81	2.52	1.63	1.37	1.14	2.50	2.143	1.436	1.418	1.400	1.396
18	83.52	59.14	2.58	2.03	1.45	1.16	1.00	2.45	—	1.439	1.426	1.420	1.404
19	90.18	72.4	2.17	1.73	1.38	1.06	0.947	2.46	2.259	1.468	1.450	1.436	1.421
20	99.5	98.31	1.18	0.947	0.836	0.753	0.684	2.250	0.925	1.544	1.528	1.508	1.493

Температурные коэффициенты электропроводности и вязкости

Если на одной и той же диаграмме вычертить кривые температурных коэффициентов электропроводности — состав и температурный коэффициент вязкости — состав (табл. 1 и 2), принимая во внимание и знак, то кривые температурного коэффициента вязкости, имеющие отрицательные значения, располагаются вниз от оси состава, образуя подобие зеркального изображения соответствующих кривых температурного коэффициента электропроводности, располагающихся в основном выше оси абсцисс. Из рис. 3 видно, что кривые температурного коэффициента электропроводности образуют максимум при 25 мол. % азотной кислоты. Этому же составу отвечают минимумы на кривых температурного коэффициента вязкости.

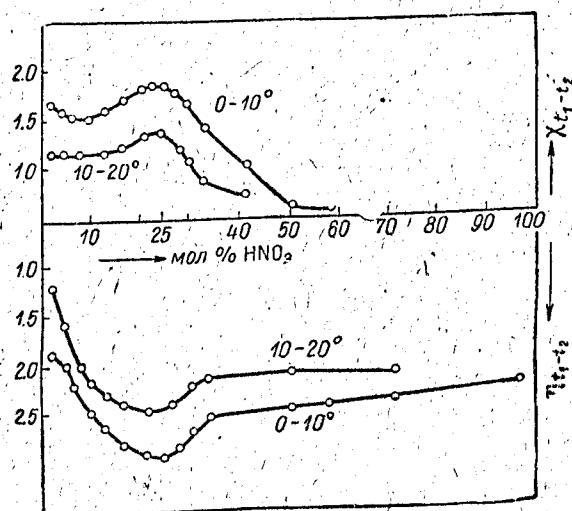


Рис. 3.

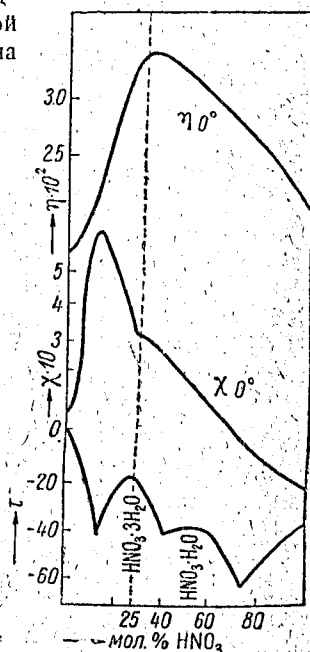


Рис. 4.

Обсуждение результатов

На рис. 4 сопоставлены кривые плавкости для системы $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ по данным, приведенным у Меллора [6], с полученными нами при 0° изотермами вязкости и электропроводности. Составу тригидрата, точка плавления которого лежит при -18° , на кривой плавкости отвечает довольно крутой максимум, на изотерме электропроводности — излом, а на изотерме вязкости — максимум. Абсциссы последних двух замечательных точек несколько сдвинуты от состава гидрата.

Состав второго образующегося в системе соединения — моногидрата — на изотермах вязкости и электропроводности ничем не отмечается.

Это повидимому объясняется, во-первых, меньшей прочностью этого гидрата, на что указывает более пологий максимум на кривой плавкости, а во-вторых, более низкой, по сравнению с тригидратом, точкой плавления (-36.8°). Если бы мы изучали вязкость и электропроводность этой системы при температурах, близких к -37° , то, возможно, на кривых этих свойств выявились бы особые точки, состав которых отвечал бы этому гидрату.

Кривые температурного коэффициента имеют особые точки при составе тригидрата.

Постепенное, по мере понижения температуры, появление на изотермах электропроводности излома, отвечающего составу тригидрата (рис. 1), наглядно подтверждает тот факт, что по мере приближения температуры изотермы свойств к области существования образующегося в системе соединения, последнее все резче сказывается на изотермах свойств в виде особых точек, положение которых постепенно приближается к составу этого соединения.

Выводы

Изучены электропроводность, вязкость и удельный вес системы азотная кислота — вода при температурах 0, 10, 20, 30 и 40°. На изотермах электропроводности, вязкости и температурных коэффициентов электропроводности и вязкости тригидрат азотной кислоты находит свое выражение в виде особой точки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. С. Курнаков, Известия Инст. физ.-хим. ан., 1 (1919). — [2] D. E. Smith, J. Am. Soc., 45, 362 (1923). — [3] P. Bogdan, Z. Elektroch., 13, 596 (1907). — [4] L. Mazza a. E. Piccini, Ann. Linc., 32, II, 409 (1923). — [5] F. Kohlrausch u. G. Holborn, Das Leitvermögen. — [6] Mellor, op. cit., vol. 2 (1927). — [7] E. C. Bingham a. S. B. Stone, J. phys. chem., 27, 707 (1923).

Поступило в Редакцию

18 апреля 1944 г.

ELECTROCONDUCTIVITY AND VISCOSITY OF THE SYSTEM NITRIC ACID — WATER

O. P. Chanukvadze

Summary

Electroconductivity, viscosity and specific gravity of the system nitric acid — water have been studied at 0, 10, 20, 30 and 40°. Nitric acid trihydrate is expressed upon the isotherms of electroconductivity and viscosity, as well as upon those of the temperature coefficients of electroconductivity and viscosity, in the form of a special point.