

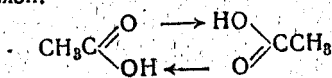
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$

А. А. Глаголева

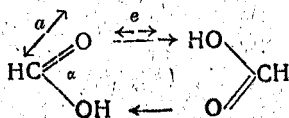
Физико-химический отдел Государственного Естественно-научного института им. Лесгафта

Физико-химические исследования кислотно-водных бинарных систем (муравьиная кислота — вода и уксусная кислота — вода) привели к заключению, что эти системы являются рациональными системами; и с точки зрения Д. И. Менделеева их можно отнести к „определенным химическим соединениям“, образующимся в водных растворах. Молекулы кислоты в определенной области концентраций раствора образуют гидраты с одной и двумя молекулами воды. Образование этих гидратов подтверждается „особыми точками“ — „максимумами или минимумами“, имеющимися на кривых, выражающих те или иные физико-химические свойства кислотно-водных систем [1-8]. Межмолекулярная связь кислоты и воды осуществляется водородной связью — водородными мостами.

Всесторонний физико-химический анализ бинарных кислотно-водных систем дал возможность установить состав гидратов: $\text{HCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Структурные же формулы этих гидратов можно было установить лишь изучением частот Рамана. В 1941 г. мы и приступили к изучению частот Рамана, но война прервала наши исследования. В 1937 г. была опубликована работа Sannie a. Poremsky [9] по изучению эффекта Рамана жидкой уксусной кислоты. Авторами приводится структурная формула димеров кислоты и указывается на то, что связь в димерах кислоты между карбоксильными группами осуществляется с помощью водородных мостов — водородной связи.



Аналогичная структурная формула была выведена Pauling'ом и Brokwey'ем, Latimer'ом и Rodebush'ем [10,11] для муравьиной кислоты по исследованию дифракции электронов.



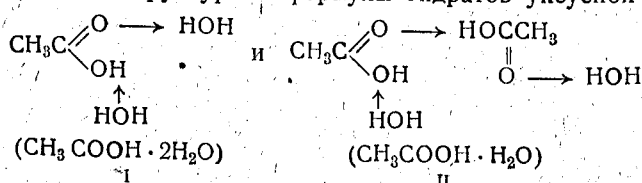
Авторами определены расстояния a и b и α (угол); $a = 1.28 \text{ \AA}$; $b = 1.65 \text{ \AA}$ и $\alpha = 125 - 135^\circ$. Latimer и Pauling указывают на то, что в димерах молекулы кислоты сближены до внутриатомного расстояния.

Нашими работами по изучению упругости пара, плотности насыщенного пара муравьиной кислоты в жидкой и парообразной фазах доказано, что молекулы кислоты переходят в парообразную фазу со значительным преобладанием димеров [12, 15]. Степень ассоциации мало изменяется при переходе

кислоты в парообразное состояние. Эти исследования были проведены при 25, 60 и 80°. Следовательно, водородные мосты (водородная связь) карбоксильных групп в димерах являются температурно более устойчивыми по сравнению с водородными мостами, возникающими между гидроксильными группами в димерах и тримерах метилового и этилового спиртов. Димеры и тримеры этих спиртов переходят в парообразную фазу, как мономеры [13, 14].

Из имеющейся в данное время литературы, касающейся изучения водородной связи, можно вывести заключение, что вообще водородная связь по своей прочности уступает химической связи, но что она превосходит по своей прочности внутримолекулярную связь — силы Ван-дер-Ваальса, что вещества, обладающие водородной связью, представляют собой особый класс ассоциированных веществ и что природа этой ассоциации не может быть сведена к взаимодействию только диполей.

В 1942 г. появилась работа Murty a. Sechardy [15] по исследованию частот Рамана водных растворов уксусной кислоты. На основании своих исследований авторы приводят структурные формулы гидратов уксусной кислоты:



Приведенные структурные формулы соответствуют формулам, установленным автором этой статьи на основании физико-химических исследований этой бинарной системы. Таким образом, доказанные автором этой статьи формулы гидратов муравьиной и уксусной кислоты ($\text{HCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) нашли себе полное подтверждение изучением частот Рамана.

В 1941 г. была изучена электропроводность муравьиной кислоты и ее водных растворов [16]. Кривые электропроводности водных растворов имеют минимумы при 25 и 60°; эти минимумы на кривых имеют строго аналогичный характер; минимумы являются по своему характеру стабильными, они не претерпевают сдвигов и не сглаживаются при повышении температуры до 60°. Эти обстоятельства дают возможность утверждать, что водородная связь, возникающая между карбоксильными группами кислоты и молекулами воды (при образовании гидратов $\text{HCOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{HCOOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) является также более устойчивой по сравнению с водородной связью, возникающей между гидроксильными группами спирта и воды. Гидраты спирта, образующиеся в водных растворах, как указывается многими авторами [17–27], меняют свой состав в зависимости от изменения концентрации раствора и от изменения температуры раствора. Минимумы и максимумы кривых сдвигаются — носят характер лабильный, следовательно, гидраты легко меняют свой состав.

Для большей убедительности наших выводов, касающихся вопроса устойчивости водородной связи гидратов кислоты, нами поставлены были исследования проводимости уксусной кислоты и ее водных растворов при различной температуре (20, 30, 60, 80 и 96°). Определения сопротивления велись на установке, позволяющей измерять сопротивление со значительно большей точностью. Для этой цели была сконструирована установка с 3 магазинами сопротивления (штепсельные — заменяющие линейку). К магазинам сопротивления приключались следующие детали: ламповый генератор с регулировкой частоты (от 300 до 3000 периодов в секунду), трехкаскадный усилитель на металлических лампах с регулировкой усиления (катушку Румкорфа заменяли лампы). Момент компенсации звука фиксировался индикатором (лампа 6 ЕП) и с помощью наушников. В установке, кроме

того, имелся купроксидный выпрямитель, в силу чего минимум звука можно было фиксировать и гальванометром. Эта установка давала возможность получать величины электропроводности до 10^{-8} обратных ома.

Определения электропроводности велись с хлорсеребряными электродами. Для этой цели платиновые электроды пассивированы были золотым слоем, на золотой слой наносился серебряный, который хлорировался. Платиновые электроды были заменены хлорсеребряными электродами во избежание каталитического разложения кислоты и ее водных растворов платиной.

Полученные результаты сведены в таблице, а на кривых выражен ход величин электропроводности уксусной кислоты и ее водных растворов при 20, 30, 60, 80 и 96°.

На кривых удельной электропроводности имеются ясно выраженные минимумы в области концентрации, где возникают гидраты кислоты с одной и двумя молекулами воды. Кривые имеют аналогичный характер при различных температурах. Водородная связь, возникающая при образовании гидратов в водных растворах ($\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), не претерпевает разрыва

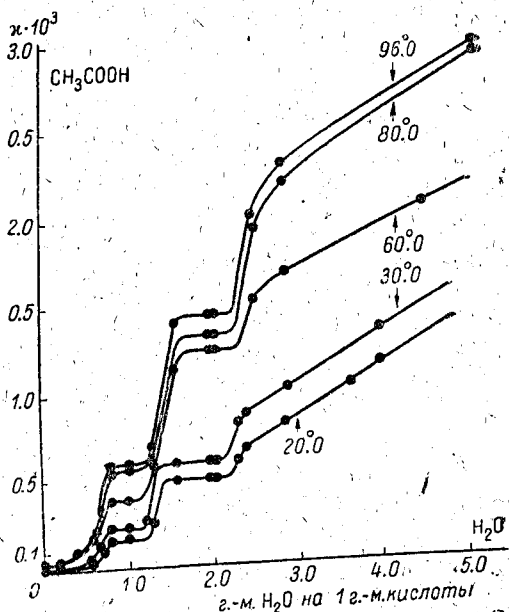


Рис. 1. Удельная электропроводность системы $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$.

Весовые проценты кислоты	г.-моль H_2O на 1 г.-моль кислоты	20°	30°	60°	80°	96°
		$\chi \cdot 10^3$	$\chi \cdot 10^3$	$\chi \cdot 10^3$	$\chi \cdot 10^3$	$\chi \cdot 10^3$
14.1	20.2	1.8600	—	—	—	4.6390
39.4	5.1	—	—	—	2.9410	2.9780
42.5	4.5	—	—	2.1100	—	—
46.8	3.99	1.1350	1.3370	—	—	—
47.9	3.63	1.0470	—	—	2.185	2.3113
53.8	2.86	0.8140	1.0900	1.6810	1.832	2.0070
57.6	2.45	—	—	1.5300	—	—
58.1	2.39	0.6736	0.8740	—	—	—
59.0	2.30	0.6200	0.8400	—	1.330	1.4240
62.2	2.03	0.4963	0.6070	1.2635	1.302	1.4240
63.1	1.99	0.5000	0.6070	1.2635	1.330	1.4100
68.5	1.57	0.4986	0.5740	1.1350	0.765	—
71.2	1.35	—	—	—	—	0.6884
72.4	1.27	0.2505	0.5828	0.6140	—	0.6040
76.8	1.005	0.1748	0.2276	0.3923	0.5773	0.5686
79.3	1.80	0.1620	0.2464	0.3990	0.5368	0.3317
82.7	0.69	0.1003	0.1168	—	—	—
85.5	0.57	0.0324	0.04665	0.1768	—	—
87.3	0.38	0.03125	0.0455	0.1009	0.1133	0.1203
95.0	0.18	0.00244	0.00312	0.00637	0.00765	—
99.9	0.038	0.00197	0.00231	0.00437	0.00456	0.00562

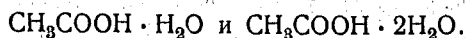
при повышении температуры до 80, 96°. Это служит доказательством температурной устойчивости водородной связи, возникающей между карбоксильными группами кислоты и молекулами воды.

Выводы

1. Изучена удельная электропроводность уксусной кислоты и ее водных растворов при 20, 30, 60, 80 и 96°.

2. Кривые электропроводности имеют строго аналогичный характер при 20, 30, 60, 80 и 96°.

3. Минимумы на кривых свидетельствуют об образовании гидратов кислоты состава:



4. Стабильность характера кривых свидетельствует о температурной устойчивости водородной связи в гидратах кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Глаголева, ЖОХ, 15, 131 (1945). — [2] Глаголева, ЖОХ, 16, 21 (1946). — [3] Глаголева, ЖОХ, 11, 765 (1941). — [4] Глаголева, ЖОХ, 11, 768 (1941). — [5] Вревский и Глаголева, Изв. Инст. им. Лесгафта, 13, 29 (1927). — [6] Глаголева, ЖОХ, 6, 685 (1935). — [7] Глаголева, ЖОХ, 6, 1769 (1936). — [8] Глаголева, ЖОХ, 17, 1044 (1947). — [9] Sannic a. Poremsky, Bl. Soc. Far., 5 (4), 944 (1937). — [10] Pauling a. Brokwrey, Pr. Indian Acad. Science, 20, 336 (1934). — [11] Latimer a. Rodebush, J. Am. Soc., 42, 1419 (1920). — [12] Вревский и Глаголева, Изв. Научн. инст. им. Лесгафта, 13, 29 (1927). — [13] Бургель и Пио, Усп. химии, 14, вып. 2 (1939). — [14] Lundsberg, Naturwissenschaft, 16, 557 (1928). — [15] Murty a. Sechardy, Pr. Indian Acad. Science, 20 (A), 4 (1942). — [16] Глаголева, ЖОХ, 11, 896 (1941). — [17] Дорожевский и Рождественский, ЖРФХО, 41, 200 (1909). — [18] Остроумов, ЖФХ, 6, 1398 (1935). — [19] Дорожевский, ЖРФХО, 43, 66 (1911). — [20] Рождественский и Дорожевский, ЖРФХО, 40, 887 (1908). — [21] Глаголева и Пушин, Изв. Электротехн. инст., 11, 289 (1914). — [22] Глаголева и Пушин, Jugoslavi Acad., 85, 228 (1928). — [23] Усанович и Наумов, ЖОХ, 5 (1935). — [24] Franklin, J. Phys. Chem., 45, 575 (1911). — [25] Eichelberger, J. Am. Soc., 55, 3535 (1933). — [26] Centperszwer, Z. Phys. Ch., 39, 513 (1902). — [27] Бак, ЖФХ, 13, 534 (1939).

Поступило в Редакцию
9 мая 1947 г.