

Дистилляция растворов уксусной кислоты.

Вопрос о дистилляции растворов уксусной кислоты неоднократно привлекал внимание исследователей. Первая по времени работа Roscoe¹⁾ имеет лишь исторический интерес, так как результаты ее не укладываются на плавной кривой, что нужно приписать недостаточной защите перегоняемой жидкости от частичной конденсации от потери теплоты через лучеиспускание.

В следующей по времени работе Rayleigh'a²⁾ указанная ошибка устранена. При помощи особой паровой рубашки пары подвергались некоторому перегреву и частичная конденсация дистиллята не наблюдалась. К сожалению в работе имеется другое слабое место. Отбираемые пробы дистиллята были относительно очень велики (50 к. с.). За время отгонки их состав жидкости в колбе успевал заметно измениться, а так как состав пара и состав жидкости не находятся в линейной зависимости друг от друга—нет оснований считать средние составы дистиллята и жидкости в колбе находящимися в равновесии. В особенности может оказаться влияние этого фактора при высоких концентрациях, при которых во время кипения состав меняется особенно быстро.

К после военному времени относятся работы Pascal'я и Mariller'a.

Оригинальных статей мне не пришлось достать, но в труде последнего по сухой перегонке дерева³⁾ имеется таблица и диаграмма, где приведены окончательные результаты определений как самого Mariller'a, так и Pascal'я. Для малых и средних концентраций они хорошо согласуются, как между собой, так и с данными Rayleigh'a, при больших же ($> 70\%$ CH_3COOH) имеется значительное расхождение. Кривая состава пара по данным Mariller'a имеет заметный изгиб вниз (по сравнению с данными Rayleigh'a), кривая же по данным Pascal'я уклоняется вверх.

Отсутствие точных данных по данному вопросу, имеющему большое значение для расчета ректификационных колонн для уксусной кислоты, заставило меня в 1919—1920 году, когда работа Mariller'a еще не была известна в России, заняться исследованием в этом направлении. Работа была выполнена в лаборатории по исследованию сухой перегонки дерева при Томском Губ. Сов. Народного Хозяйства под главным руководством проф. Г. Г. Поварнина.

Об этой работе опубликован был лишь предварительный отчет в Журнале Русского Физико-Химического Общества.

Ненормальные условия работы в 1919—20 г.г., когда температура в лаборатории колебалась от $4-18^\circ\text{C}$., а в середине зимы и ниже нуля, что заставило прервать работу до лета, были причиной тому, что к проверке наблюдений мне удалось приступить только летом 1925 г.

Как и в 1919—1920 году работа производилась по методу Rayleigh'a, измененному лишь в том отношении, что отбираемые пробы дистиллята были настолько малы, что за время их отгонки не могло произойти заметного изменения в составе кипящей жидкости.

¹⁾ Roscoe, Ann. 125. 325.

²⁾ Rayleigh Phil. Mag. 1902, 528.

³⁾ Ch. Mariller. La carbonisation des bois, lignites et tourbes. Paris 1921.

Колба, емкостью около 1 литра, с 600 к. с. раствора уксусной кислоты нагревалась на сетке. Для предотвращения конденсации пара верхняя часть колбы окружалась медным кольцом и чашкой с отверстием для пропуска горла колбы. Поднимая или опуская кольцо с чашкой, можно было перехватить в большей или меньшей степени поток горячих продуктов горения, которые, омывая верхнюю часть колбы, не только могут предотвратить конденсацию, но по желанию и перегреть пар.

Проверочный опыт с кипячением воды показал, что легко можно было добиться перегрева в 3—5°.

Первый ряд опытов был произведен при перегреве пара. Пароотводная трубка оставалась совершенно сухой, на стенках колбы также не наблюдалось потеков жидкости, за исключением происходивших от брызг вследствие энергичного кипения.

В начале отгонялось около 50 куб. см. жидкости, пока аппарат не прогревался вполне, затем отбиралась проба дистиллята в склянку с притертой пробкой (объем склянки был около 15 к. с.) в количестве около 3 куб. см. При окончании отбора гасилась горелка и одновременно ставился новый приемник, куда стекали последние порции дистиллята (2—3 к. с.), сливавшиеся обратно в колбу.

Из взятой пробы дистиллята отвешивались в колбы емкостью около 60 к. с. с притертой пробкой две пробы по 0,6—1,0 грамм жидкости и производилось определение содержания уксусной кислоты при помощи титрования раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, концентрация которого была около 0,3 Е. Индикатором служил фенолфталеин. В случае недостаточного совпадения результатов отбиралась и 3-ья проба.

Совершенно таким же образом определялась концентрация уксусной кислоты в остатке от перегонки. Так как вес его был около 600 грамм, то изменение состава за время отбора исследуемого дистиллята ввиду малого количества последнего можно было считать незаметным.

После окончания опыта в колбу прибавлялось некоторое количество воды или более слабого раствора уксусной кислоты с тем расчетом, чтобы содержание уксусной кислоты в перегонной колбе было при высоких концентрациях на 3—5%, а при средних на 10—12%, ниже чем при предыдущем опыте и снова велась дистилляция.

Для контроля полученных данных был проведен второй ряд опытов при несколько измененных условиях.

Обогревание пара регулировалось так, чтобы не наблюдалось, как конденсации паров до поступления их в холодильник, так и перегрева.

Признаком достижения этого служило присутствие на шарике термометра капли жидкости, остававшейся без изменения в течение нескольких минут и отсутствие потеков жидкости в колбе.

В моменты начала и конца отбора пробы отмечалась температура пара. Таким образом здесь, хотя и несколько грубо (термометр был с делениями на 0,2°), определялась и температура кипения.

В остальном работа не отличалась от предыдущего ряда опытов.

Затем был проведен дополнительно ряд опытов для высоких концентраций; работа велась, как при 1-ом ряде.

Результаты всех 3 рядов наблюдений, приведенные в прилагаемых таблицах и диаграмме, прекрасно согласуются между собой и располагаются на плавной кривой.

Теоретический вывод формулы, выражающей зависимость между составом кипящего раствора и составом дистиллята сильно затрудняется тем, что ввиду различия в температуре кипения изменяется как

число ассоциированных молекул уксусной кислоты, так и степень распада ее на ионы, а также и существованием различных гидратов ее. Но зато оказалось сравнительно нетрудным найти эмпирическую формулу, прекрасно согласующуюся с данными опытов, именно:

$$Pd = 0,725 p + 0,275 p^4 \quad \text{где:}$$

Pd = концентрация CH_3COOH в дистилляте

p = концентрация CH_3COOH в кипящей жидкости.

Значения Pd для различных концентраций приведены ниже в таблицах, а на диаграмме с результатами опытов вычерчена и соответствующая кривая.

Таблица наблюдений дистилляции растворов уксусной кислоты

I. При перегреве пара.

№№ опытов.	ДИСТИЛЛЯТ.					ЖИДКОСТЬ В КОЛБЕ.					Примечание.
	Вес пробы гр.	Количество израсходов. $Ba(OH)_2$	Вес CH_3COOH .	% содерж. CH_3COOH .	Среднее.	Вес пробы гр.	Количество израсходов. $Ba(OH)_2$.	Вес CH_3COOH .	% содерж. CH_3COOH .	Среднее.	
1 a	1,1480	47,55	0,7380	64,30	64,01	1,1051	53,80	0,8350	75,59	75,58	Титр $Ba(OH)_2$. 1 к с 0,01551 гр. CH_3COOH .
1 b	1,4957	65,45	0,9530	63,72		1,1224	54,65	0,8482	75,57		
2 a	1,1456	44,05	0,6838	59,69	59,53	1,1486	52,58	0,8168	71,12	71,28	
2 b	1,1022	42,18	0,6546	59,38		1,1453	52,71	0,8180	71,44		
3 a	1,0963	37,00	0,5743	52,37	52,50	1,0838	45,60	0,7087	65,39	65,62	
3 b	1,1137	37,76	0,5860	52,63		1,1244	47,68	0,7404	65,85		
4 a	1,1238	29,42	0,4565	40,64	40,70	1,1111	37,40	0,5806	52,25	51,32	
4 b	1,1285	29,63	0,4598	40,76		1,1150	37,70	0,5850	52,39		
5 b	1,1197	28,14	0,4367	39,01	39,15	1,1075	36,15	0,5610	50,67	50,94	
5 a	1,1215	28,40	0,4407	39,30		1,0575	34,90	0,5416	51,21		
6 a	1,0970	23,92	0,3713	33,84	34,07	1,0859	31,95	0,4959	45,65	45,81	
6 b	1,1035	24,45	0,3795	34,39		1,0656	31,57	0,4900	45,97		
7 a	1,1173	19,24	0,2986	26,73	26,95	1,0943	25,75	0,3996	36,52	36,70	
7 b	1,0048	17,58	0,2728	27,16		1,0757	25,63	0,3977	36,88		
8 a	1,0818	12,08	0,1874	17,33	17,27	1,0484	15,53	0,2410	22,99	23,00	
8 b	0,8393	9,31	0,1445	17,22		1,0616	15,73	0,244	23,00		
9 a	1,0985	6,82	0,1058	9,63	9,77	1,0716	9,30	0,1443	13,47	13,41	
9 b	1,1021	7,04	0,1093	9,91		1,0666	9,17	0,1423	13,34		
10 a	1,1259	62,52	1,0100	89,77	89,91	1,1213	66,00	1,0645	94,97	94,41	
10 b	1,1265	62,87	1,0142	90,04		1,1287	65,68	1,0592	93,88		
11 a	1,11330	64,07	1,0335	91,20	91,25	1,0962	64,87	1,0465	95,44	95,40	
11 b	0,7351	41,62	0,6713	91,30		1,1150	65,90	1,0630	95,35		
12 a	1,1265	61,74	0,9958	88,40	88,34	1,0177	59,03	0,9520	93,54	93,51	
12 b	1,1336	62,00	1,0000	88,28		1,1295	65,48	1,0563	93,48		
13 a	1,1290	61,40	0,9904	87,74	87,56	0,7175	41,05	0,6620	92,28	92,42	
13 b	0,7634	41,35	0,6670	87,38		0,7199	41,30	0,6662	92,56		

II. Без перегрева.

№№ опытов.	ДИСТИЛЛЯТ.					ЖИДКОСТЬ В КОЛБЕ.					Примечание.	
	Вес пробы гр.	Количество израсходов. Ва(OH) ₂	Вес СН ₃ COOH.	%о содерж. СН ₃ COOH.	Среднее.	Вес пробы. в гр.	Количество израсходов Ва(OH) ₂ .	Вес СН ₃ COOH.	%о содерж. СН ₃ COOH.	Среднее.		
1	a	0,6500	38,74	0,5005	77,00	76,99	0,7436	49,12	0,6346	85,35	85,38	Титр Ва(OH) ₂ 1 к. с.=0,01292 гр. СН ₃ COOH
	b	0,6360	37,88	0,4899	76,98		0,6293	41,60	0,5375	85,40		
2	a	0,6835	41,78	0,5398	78,97	78,81	0,6511	43,80	0,5660	86,92	86,90	
	b	0,6837	41,60	0,5375	78,64		0,6964	46,83	0,6049	86,88		
3	a	0,7815	48,78	0,6303	80,63	80,62	0,6875	47,05	0,6119	88,32	88,31	
	b	0,6966	43,55	0,5628	80,60		0,6829	46,67	0,6032	88,30		
4	a	0,9118	52,40	0,6770	74,25	74,18	0,7198	46,36	0,5854	83,24	83,32	
	b	0,7605	43,61	0,5635	74,10		0,5756	37,16	0,4802	83,40		
5	a	0,7343	35,42	0,4576	62,32	62,49	0,6304	36,30	0,4690	74,40	74,22	
	b	0,5749	27,68	0,3189	62,66		0,7379	42,29	0,5464	74,05		
6	a	0,6983	28,90	0,3734	53,48	53,49	0,7181	36,80	0,4755	66,20	66,22	
	b	0,6472	26,79	0,3461	53,49		0,6925	35,50	0,4587	66,23		
7	a	0,8466	21,05	0,3354	39,61	39,65	0,8298	27,26	0,4343	52,34	52,42	
	b	0,9902	24,68	0,3930	39,69		0,9262	30,40	0,4845	52,30		
8	a	1,0595	26,32	0,4178	39,43	39,52	0,9670	31,62	0,5037	52,10	52,12	
	b	1,0431	25,92	0,4129	39,60		0,8902	29,13	0,4640	52,13		
9	a	1,0670	17,73	0,2824	26,46	26,46	1,0183	22,89	0,3645	35,81	35,76	
	b	1,0597	17,60	0,2804	26,46		0,9535	21,38	0,3405	35,71		
10	a	0,9423	12,10	0,1932	20,46	20,43	0,9165	15,81	0,2519	27,49	27,42	
	b	0,7434	9,52	0,1513	20,40		1,0631	18,54	0,2906	27,34		

Состав дистиллята растворов уксусной кислоты, вычисленный по формуле
 $P_d = 0,725 p + 0,275 p^4$

Жидкость. %о СН ₃ COOH.	Дистиллят. %о СН ₃ COOH.	Жидкость. %о СН ₃ COOH.	Дистиллят. %о СН ₃ COOH.
5,0	3,63	55,0	42,30
10,0	7,25	60,0	47,06
15,0	10,88	65,0	52,04
20,0	14,54	70,0	57,35
25,0	18,24	75,0	63,11
30,0	21,97	80,0	69,28
35,0	25,79	85,0	76,01
40,0	29,70	90,0	83,29
45,0	34,46	95,0	91,28
50,0	37,97	100,0	100,00

К статье В. П. Маркова.

ДИАГРАММА

результатов опытов по дистилляции растворов уксусной кислоты.

