

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ВЯЗКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ
СИСТЕМ МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА—ТОЛУОДИНЫ**

А. С. НАУМОВА

(Представлено проф. докт. хим. наук Б. В. Троновым)

Физико-химический анализ, проведенный нами для систем, содержащих муравьиную кислоту в смеси с анилином и пиридином [1], позволил установить наличие химического взаимодействия между компонентами этих систем. С целью проследить поведение муравьиной кислоты при смешении ее с другими аминами мы изучили электропроводность, вязкость и плотность систем муравьиная кислота—толуидины.

Экспериментальная часть

Применяемая для работы муравьиная кислота после очистки многократным вымораживанием кристаллизовалась при 8° ; паратолуидин, перекристаллизованный из ксилола, имел температуру плавления 45° ; ортолуидин, очищенный двойной перегонкой, кипел при 196° и $755,3$ мм давления.

Электропроводность измерялась методом Кольрауша в закрытом сосуде. В качестве источника тока применялся ламповый генератор звуковой частоты с усилителем. Измерения внутреннего трения велись в вискозиметре Оствальда закрытого типа. Плотность определялась в пикнометре с узкой шейкой.

Все свойства изучались при нескольких температурах.

Система муравьиная кислота—паратолуидин

Смешение муравьиной кислоты с паратолуидином сопровождалось разогреванием.

Измерения электропроводности, вязкости и плотности производились при 50 , 60 , и 70° . Результаты, полученные при изучении электропроводности, приведены на рис. 1.

На графике приведена только одна изотерма (для 50°), так как электропроводность с изменением температуры меняется мало. Это последнее объясняется, по-видимому, тем, что повышение температуры от 50 до 70° вызывает сравнительно небольшое уменьшение вязкости. Изотерма электропроводности (рис. 1) представляет собой кривую, проходящую через узкий максимум при 90 мол. % кислоты. При 50 мол. % на кривой имеется также точка перегиба, которая при более низких температурах вследствие еще большего увеличения вязкости перейдет, по-видимому, в минимум.

Данные, полученные при изучении вязкости и плотности, графически изображены на рис. 2 и 3. Зависимость вязкости от concentra-

ции (рис. 2) выражена кривыми, выпуклыми от оси состава. Изотермы имеют ясно выраженный иррациональный максимум, приходящийся на 50 мол. % и не меняющий заметно своей абсциссы с изменением температуры. Наличие максимума на кривых вязкости свидетельствует, как известно, о химическом взаимодействии между компонентами [2].

Изотермы, характеризующие изменение плотности с изменением состава системы (рис. 3), имеют

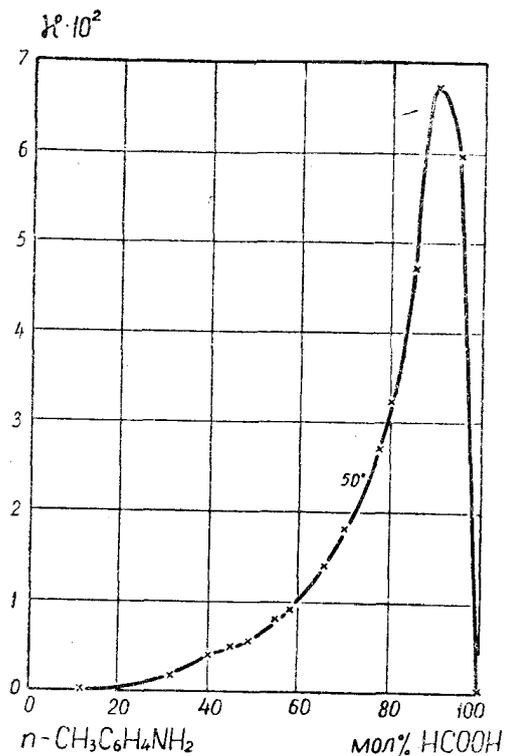


Рис. 1. Изотерма электропроводности (при 50°) системы муравьиная кислота—паратолуидин.

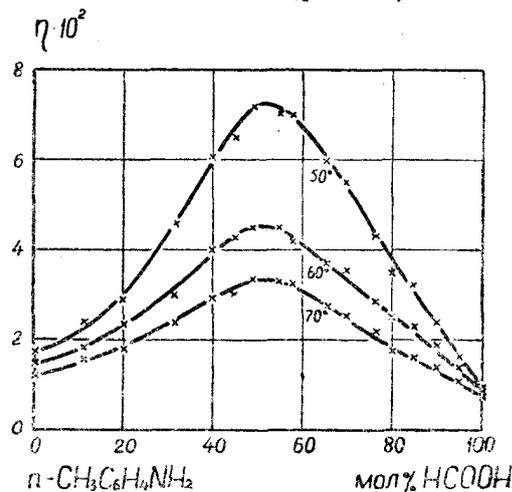


Рис. 2. Изотермы вязкости системы муравьиная кислота—паратолуидин.

S-образный характер. Подобного вида диаграмму мы получили для системы муравьиная кислота—пиридин [1]. По-видимому, можно считать [3], что S-образный ход кривых плотности, так же как и вязкости [4], указывает на наличие химического взаимодействия в системе.

Система муравьиная кислота — ортолуидин (работа выполнена с участием А. И. Картушинской)

Смешение компонентов данной системы сопровождалось значительным разогреванием. Для большинства смесей при их приготовлении наблюдалось не только сильное разогревание, но одновременно и кристаллизация¹⁾, поэтому свойства изучались при переохлажденном состоянии системы.

Определения электропроводности, вязкости и плотности проводи-

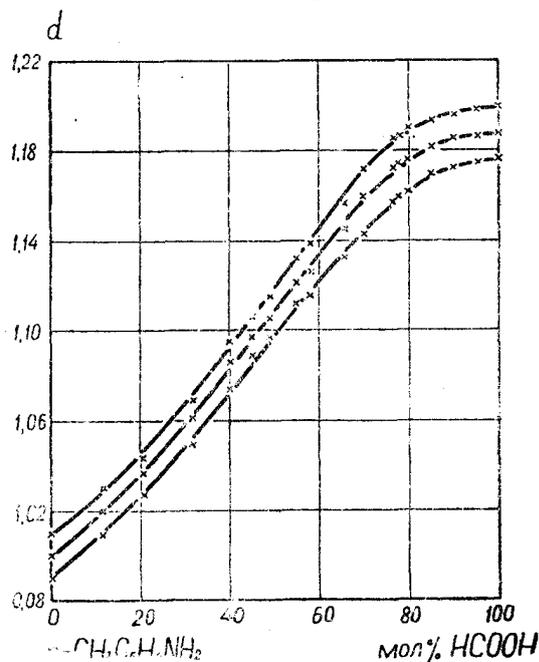


Рис. 3. Изотермы плотности системы муравьиная кислота—паратолуидин.

¹⁾ Легко кристаллизующиеся соединения, образующиеся в системе, являются комплексными, а не валентными, так как они сравнительно мало прочны. Кристаллики соединения, не растворимые в бензоле, будучи помещены в смесь бензола и раствора щелочи, исчезают. В результате распада комплексного соединения освобожденный толуидин растворяется в бензоле, а кислота в растворе щелочи.

лись при 0, 25 и 50°. Кривые, выражающие зависимость электропроводности от состава, даны на рис. 4.

Рис. 4 показывает, что изотермы удельной электропроводности проходят через максимум примерно при 93 мол. % кислоты. С изменением температуры заметного смещения максимума не наблюдается. Из рис. 4 следует также, что при 50°, начиная приблизительно с 80 мол. %, по мере уменьшения содержания кислоты в системе электропроводность уменьшается более медленно, чем при других температурах. Это, по-видимому, является результатом того, что при данной температуре вязкость с изменением состава меняется незначительно.

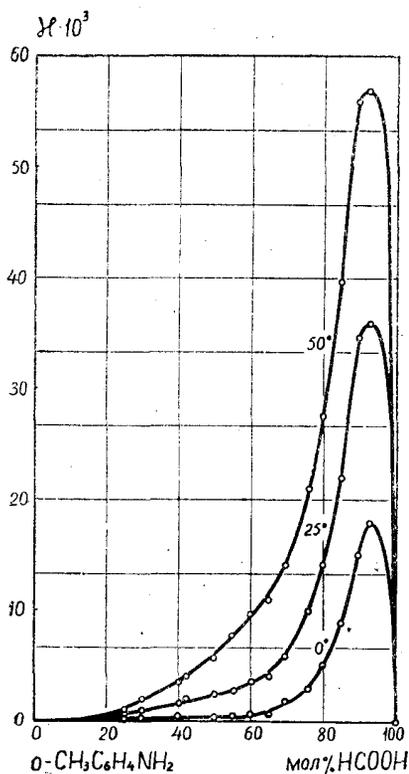


Рис. 4. Изотермы электропроводности системы муравьиная кислота—ортотолуидин.

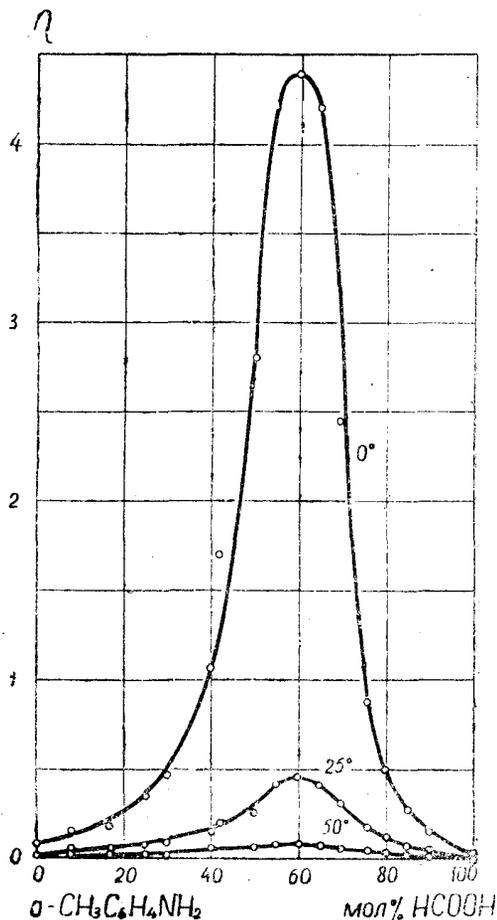


Рис. 5. Изотермы вязкости системы муравьиная кислота—ортотолуидин.

Изотермы, выражающие вязкость в зависимости от состава системы, изображены на рис. 5. Как следует из рис. 5, диаграмма вязкости представляет собой плавные кривые с максимумом, особенно резко выраженным при 0°. С повышением температуры вязкость очень сильно уменьшается и максимум на кривых становится все более размытым. Максимальное значение вязкости приходится на 60 мол. % кислоты и не меняет своей абсциссы с изменением температуры.

Кривые, характеризующие зависимость плотности от состава, приведены на рис. 6.

Изотермы плотности имеют слабо выраженный S-образный вид. Местоположение точки перегиба на кривых определить трудно.

Обсуждение результатов

Вид диаграмм состав—свойство, полученных нами, указывает на иррациональный характер обеих изученных систем [2].

Ход изотерм электропроводности, вязкости и плотности системы муравьиная кислота—паратолуидин отражает наличие химического взаимодействия между компонентами. Максимум на диаграмме вязкости, соответствующий 50 мол. %, дает возможность предположить, что в системе образуется эквимолекулярное соединение состава:

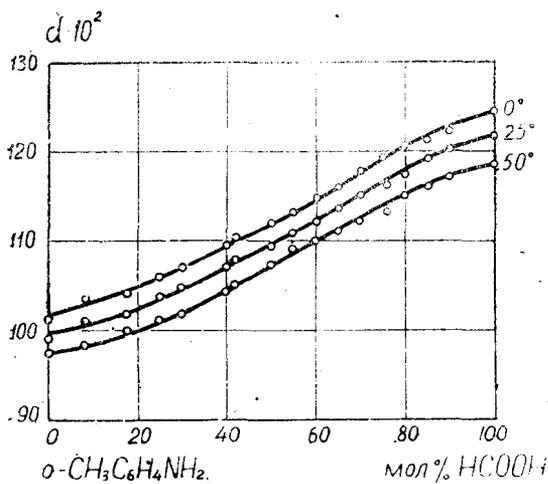
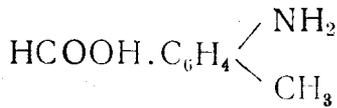


Рис. 6. Изотермы плотности системы муравьиная кислота—ортолуидин.

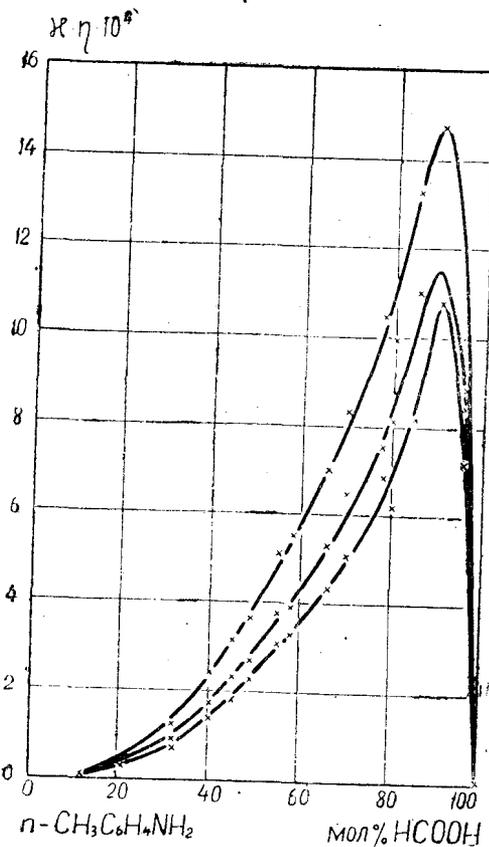


Рис. 7. Изотермы исправленной удельной электропроводности системы муравьиная кислота—паратолуидин.

Чтобы проследить, сохранится или нет максимум на изотермах электропроводности, если исключить влияние на нее вязкости, мы вычислили „приведенную“ электропроводность. Кривые зависимости „приведенной“ электропроводности от состава показаны на рис. 7.

Из рис. 7 следует, что исправление электропроводности на вязкость не уничтожает максимума. Это свидетельствует об образовании комплексного соединения в системе [5], причем прибавление к муравьиной кислоте паратолуидина вызывает более медленное падение исправленной электропроводности, чем неисправленной.

Кривые, показывающие зависимость температурного коэффициента вязкости от состава (рис. 8), проходят через максимум, несколько смещенный от абсциссы, отвечающей 50 мол. %

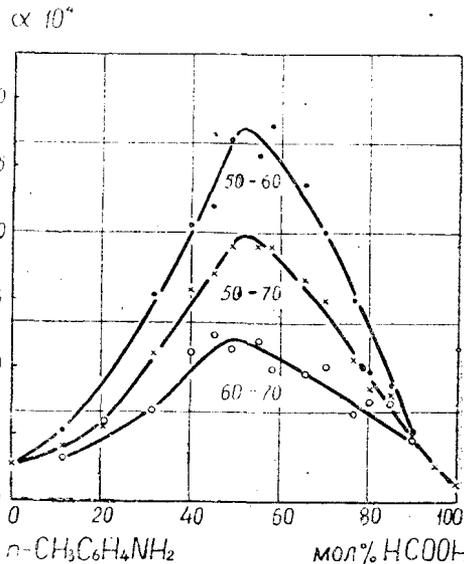
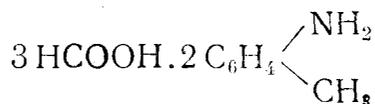


Рис. 8. Кривые абсолютного температурного коэффициента вязкости системы муравьиная кислота—паратолуидин.

Таким образом, при изменении температуры, вязкость наиболее сильно меняется при эквимолекулярном соотношении компонентов. Результаты изучения электропроводности, вязкости и плотности данной системы указывают на то, что при смешении муравьиной кислоты с паратолуидином происходит химическое взаи-

модействие с проявлением кислотно-основной функции и образуется соединение эквимолекулярного состава.

Значительное разогревание, сопровождающее смешение муравьиной кислоты с ортотолуидином, свидетельствует о том, что компоненты системы вступают в химическое взаимодействие. На наличие химизма в системе указывает также ход изотермы электропроводности, вязкости [2] (кривые проходят через максимум) и, по-видимому, S-образный характер диаграмм плотности [3]. Максимальное значение вязкости приходится на 60 мол. % кислоты, то есть соответствует составу:



Возможно, что вследствие термической нестойкости соединения максимальное значение вязкости оказалось смещенным от абсциссы соединения и последнее имеет иной состав.

Предполагая, что вязкость в данной системе оказывает существенное влияние на электропроводность и желая проследить электро-

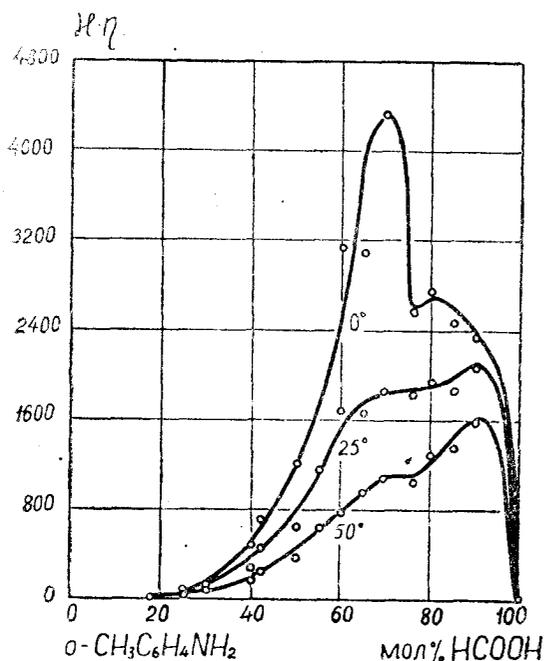


Рис. 9. Изотермы исправленной удельной электропроводности системы муравьиная кислота—ортотолуидин.

проводность с изменением состава вне зависимости от вязкости, мы произвели элиминирование этого фактора. Кривые „приведенной“ электропроводности изображены на рис. 9.

На изотермах исправленной электропроводности максимум сохраняется, подтверждая наличие химического взаимодействия в системе [5]. График показывает также, что значительное изменение вязкости с повышением температуры существенно сказывается на электропроводности.

При элиминировании влияния вязкости на электропроводность изотермы последней значительно преобразовываются и принимают сложный вид. Кроме того, температурный коэффициент электропроводности становится отрицательным. С повышением температуры от 0 до 50° исправленная удельная электропроводность уменьшается, что объясняется слишком большим падением вязкости с повышением температуры. Последнее указывает на то, что образующееся комплексное соединение термически нестойко и с повышением температуры разлагается.

Сложный ход кривых „приведенной“ электропроводности, возможно, объясняется тем, что в системе образуется не одно, а несколько соединений, состав которых с изменением концентрации меняется.

Нами вычислены также значения абсолютных и относительных температурных коэффициентов электропроводности.

Абсолютный температурный коэффициент электропроводности почти полностью повторяет ход изотерм электропроводности, поэтому графическое изображение его мы не приводим. Диаграмма же относительного температурного коэффициента электропроводности в зави-

симости от состава системы (рис. 10) по виду отличается от диаграммы самого свойства. Максимум на кривых температурного коэффициента приходится примерно на 55 мол. % кислоты. Диаграммы температурного коэффициента, как относительного, так и абсолютного (рис. 11), имеют вид, аналогичный диаграммам вязкости, то есть проходят через максимум при 60 мол. % кислоты.

Выводы

1. При трех температурах изучены электропроводность, вязкость и плотность систем муравьиная кислота—орто- и паратолуидин.

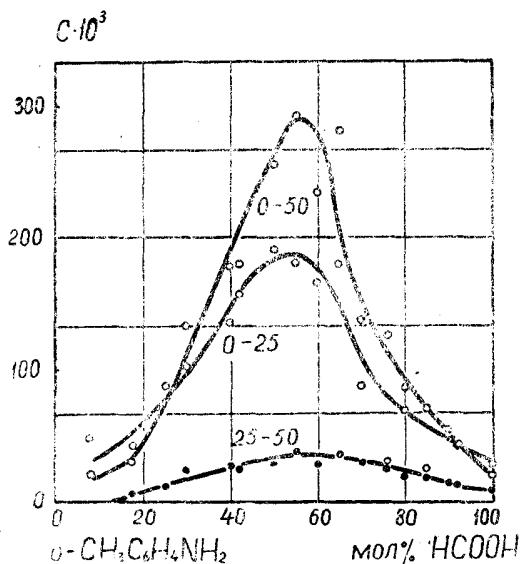


Рис. 10. Кривые относительного температурного коэффициента электропроводности системы муравьиная кислота—орто-толуидин.

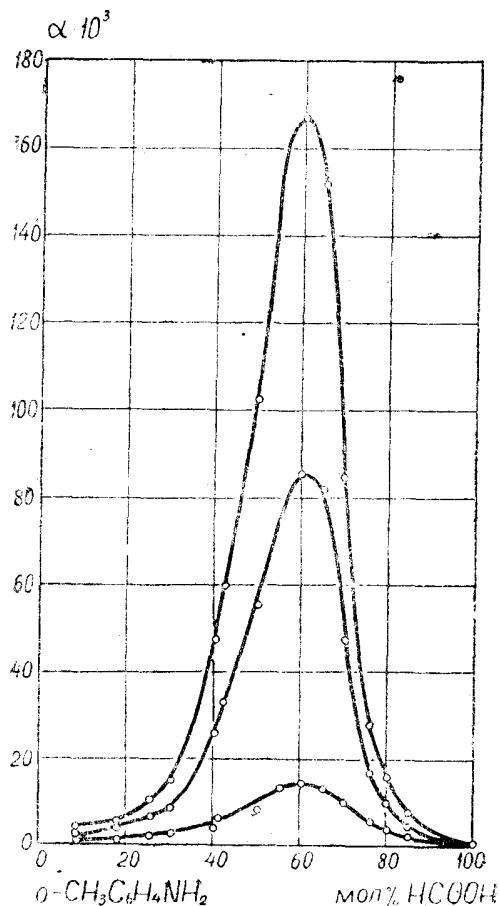


Рис. 11. Кривые абсолютного температурного коэффициента вязкости системы муравьиная кислота—орто-толуидин.

2. В обеих системах происходит химическое взаимодействие между компонентами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумова А. С. Сборник статей по общ. химии. 2. 778, 1953; Изв. Томского политехнического ин-та. 77. 778, 1953.
2. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М. -Л. Издание АН СССР, 1940.
3. Трифонов Н. А. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. 2. 76. Издание АН СССР, 1944.
4. Усанович М. И. Вязкость жидкостей и коллоидных растворов. 2. 85. Издание АН СССР, 1944.
5. Усанович М. И. Журн. Общ. химии. 11. 959, 1940.