

Таблица 1

№№ п. п.	Мол. % $C_2H_4O_2$	Удельная электропроводность		Температурный коэффициент элек- тропроводности $C \cdot 10^3$ 0-25
		$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\kappa_{25} \cdot 10^4$	
1	0	327.9	347.24	2.359
2	4.00	241.2	—	—
3	5.78	197.1	217.40	4.120
4	10.11	132.3	147.9	4.717
5	15.76	103.6	122.0	7.104
6	17.69	97.62	—	—
7	21.97	77.91	101.2	9.883
8	30.65	58.32	78.99	14.180
9	36.71	49.14	68.49	15.750
10	39.84	35.81	52.22	18.330
11	46.60	22.00	32.49	19.070
12	51.06	16.42	25.25	21.51
13	55.13	9.946	16.26	25.39
14	57.24	9.870	16.21	25.69
15	68.62	2.381	4.097	28.83
16	81.29	0.409	0.7186	30.26
17	83.52	0.261	0.4616	30.80
18	90.87	0.0523	0.1056	31.26

Из рисунка 1 следует, что при прибавлении первых порций уксусной кислоты электропроводность резко падает. В дальнейшем это падение несколько замедляется. Обе изотермы представляют собой кривые, вы-

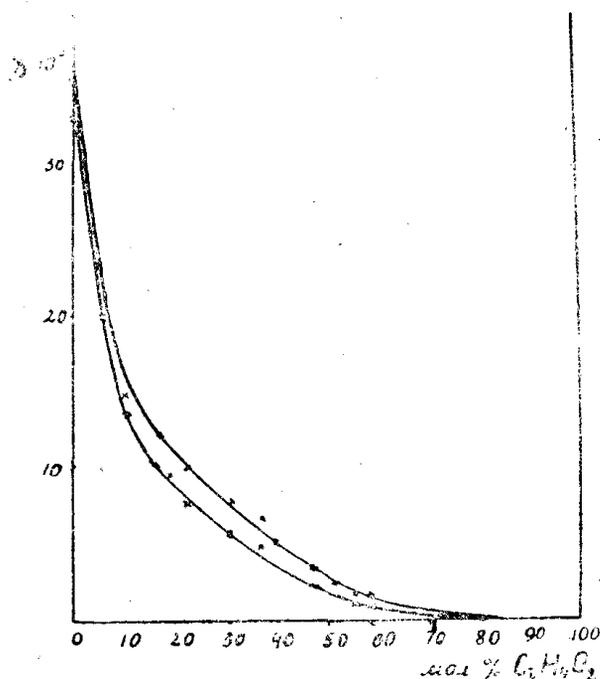


Рис. 1

пуклые на всем своем протяжении к оси концентрации. Такой вид изотерм (отсутствие особенных точек) не дает указания на наличие в системе химического взаимодействия. Была построена также диаграмма зависимости температурного коэффициента электропроводности от состава (рис. 2). График показывает, что в области большего содержания уксусной кислоты в смеси по мере разбавления приблизительно до 67 мол % уксусной кислоты наблюдается сравнительно небольшое уменьшение вели-

чины температурного коэффициента электропроводности. При дальнейшем разбавлении уменьшение происходит значительно быстрее и идет по прямой линии. Следовательно, около 67 мол. % уксусной кислоты на кривой имеется перегиб, т. к. в этой точке ход ее заметно изменяется. Та-

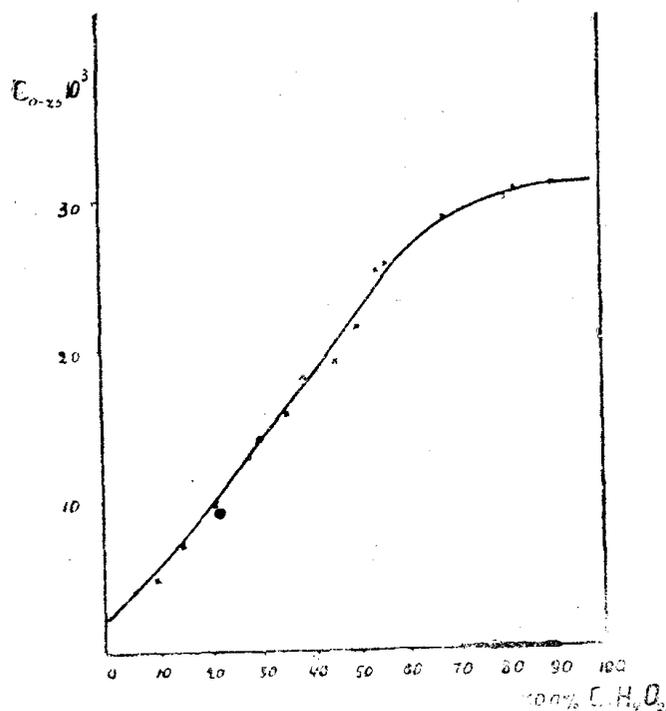


Рис. 2

ким образом, кривая температурного коэффициента электропроводности дает некоторые указания на наличие в системе химического взаимодействия [2] и образование соединения $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, на существование которого указывается в литературе [7]. Наличие же второго из указанных соединений $\text{HNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ [4] на диаграмме отражения не находит.

В таблице 2 приведены результаты вычислений молекулярных электропроводностей, графическое изображение которых дано на рисунках 3 и 4.

Таблица 2

Молекулярная электропроводность				
Вес % С ₂ Н ₄ О ₂	С ₂ Н ₄ О ₂ V	С ₂ Н ₄ О ₂ μ	ННО ₃ V	ННО ₃ μ
4.20	946.5	22.830	—	—
5.55	723.9	14.270	45.07	0.9798
9.67	419.1	5.544	47.77	0.7065
15.12	272.3	2.821	52.01	0.6346
17.00	244.3	2.362	—	—
21.15	199.1	1.551	56.87	0.5755
29.62	146.2	0.8578	65.82	0.5199
34.25	129.2	0.6348	72.04	0.4934
38.68	115.8	0.4146	78.13	0.4080
45.39	100.8	0.2218	89.91	0.2921
49.85	93.45	0.1535	99.94	0.2523
53.91	87.54	0.08716	110.10	0.2093
56.04	84.97	0.08386	116.30	0.1886
66.00	75.19	0.01790	157.00	0.0644
80.54	65.06	0.00266	289.00	0.0208
82.84	63.48	0.001652	328.00	0.01514
90.43	60.32	0.000358	626.60	0.00662

Из рисунков следует, что обе кривые аномальны. Кривая молекулярной электропроводности (рис. 3), рассчитанной на азотную кислоту, как

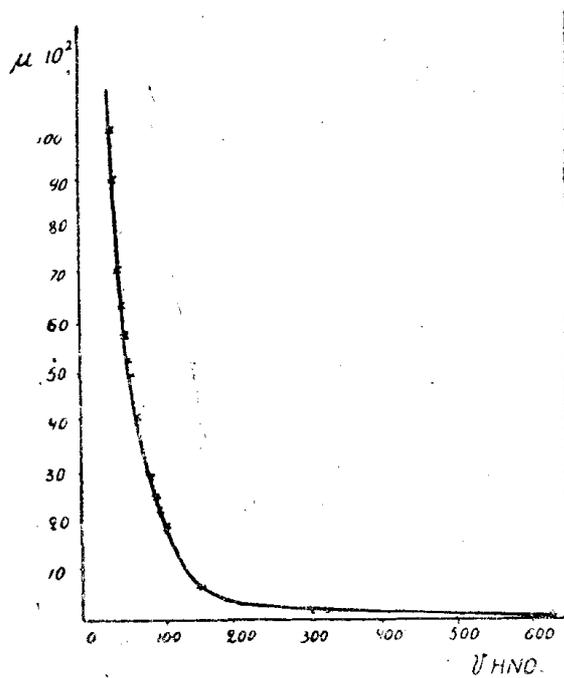


Рис. 3

электролит, представляет собою типичную аномальную кривую, резко спадающую в небольшом интервале разбавлений. При дальнейшем раз-

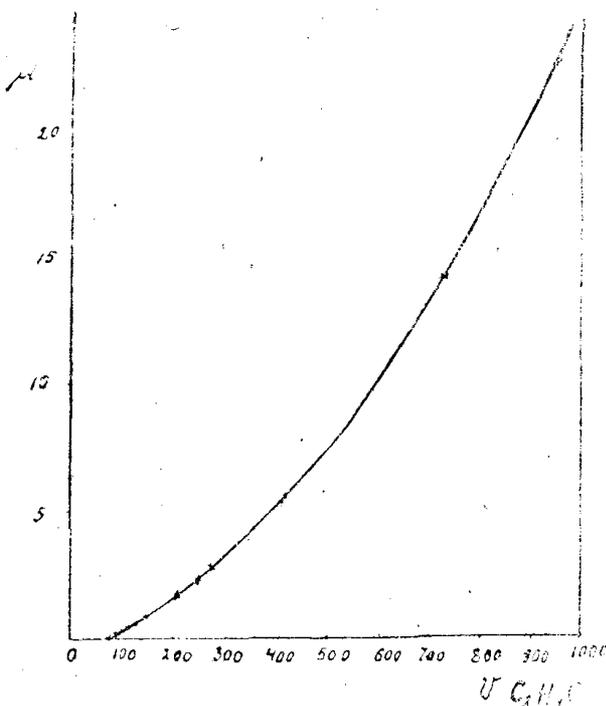


Рис. 4

бавлении падение ее несколько замедляется. Азотная кислота—сильный электролит в водных растворах, в данной системе ведет себя как не элек-

тролит [3,8]. Аномалия молекулярной электропроводности, рассчитанной на уксусную кислоту, как электролит, выражена менее резко хотя уксусная кислота в водных растворах более слабый электролит, чем азотная кислота.

Таким образом, на основании исследований электропроводности данной системы, можно предполагать наличие химического взаимодействия в ней и образование соединения $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, которое и является, повидимому, электролитом.

Вязкость системы $\text{HNO}_3 - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Вязкость изучалась при тех же температурах, что и электропроводность. Измерения производились в закрытом вискозиметре Оствальда. Измерялась также плотность системы. Результаты исследования вязкости и плотности сведены в таблице 3.

Таблица 3

Мол. % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Плотность		Вязкость	
	0°	25°	0°	25°
0.00	—	—	0.01100	—
4.00	1.510	1.485	0.01280	0.008776
15.76	1.457	1.427	0.01752	0.010860
17.69	1.445	1.420	—	—
21.99	—	—	0.02090	—
30.65	1.376	1.352	0.02774	0.01480
39.84	1.340	1.315	0.03069	0.01670
46.60	1.311	1.283	0.03247	0.01728
51.06	1.288	1.257	0.03401	0.01768
55.64	1.260	1.234	—	0.01874
58.82	1.246	1.224	0.03559	0.01856
65.69	1.217	1.192	—	—
68.62	1.209	1.180	0.03499	0.01825
70.67	1.198	1.174	0.03461	0.01801
81.29	1.145	—	0.03214	—
83.52	1.141	1.119	0.02922	0.01644
90.87	1.100	1.075	—	0.01411

Обе ветви кривых вязкости (рис. 5) вогнуты к оси состава и, пересекаясь, образуют размытый максимум, который с понижением температуры смещается к 67 мол. % уксусной кислоты. Максимум изотермы 0°С выражен более резко.

Диаграмма вязкости также указывает на существование в растворе соединения $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

С целью элиминировать влияние вязкости на электропроводность нами были подсчитаны так называемые „приведенные“ электропроводности (таблица 4, рис. 6).

Вид кривых этих последних отличается от неисправленных кривых. Такой ход „приведенных“ электропроводностей можно, повидимому, объяснить тем, что образующийся в системе электролит имеет электропроводность больше электропроводности только одного из компонентов ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

Таким образом, проводимость системы должна слагаться из проводимости кислот и вновь получившегося соединения, причем в области большего содержания азотной кислоты, несомненно, будет превалировать ее проводимость; влияние же проводимости комплекса должно найти наибольшее отражение на изотерме при тех соотношениях ком-

понентов, при которых образуется наибольшее его количество. Как показывает график, это последнее имеет место при концентрации в 22 мол. %,

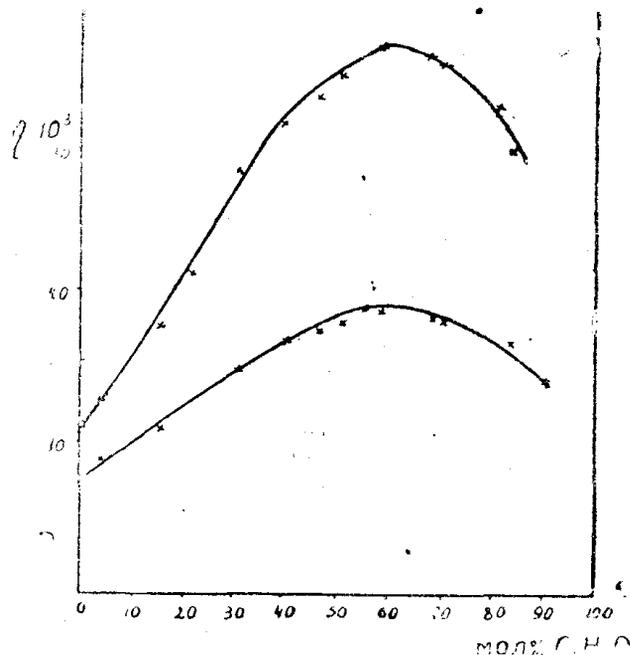


Рис. 5

уксусной кислоты. Можно думать, что наиболее четко наличие комплекса обнаружится, если уничтожить значительное влияние на проводимость

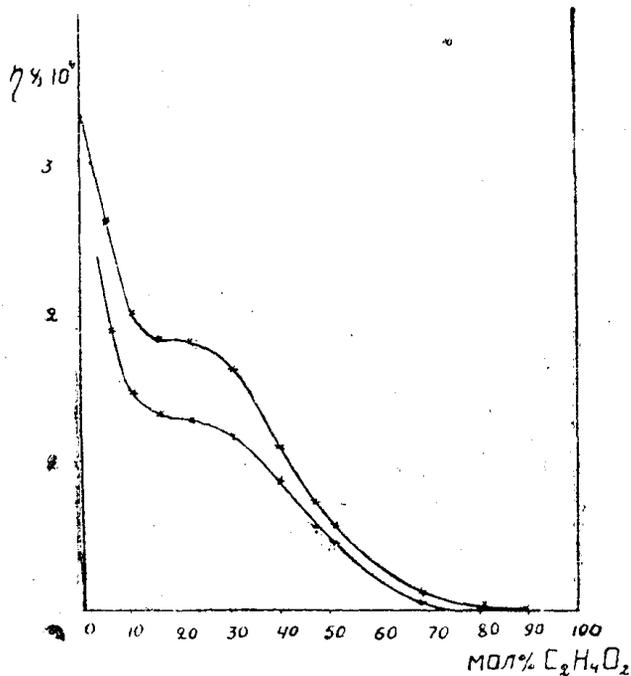


Рис. 6

системы проводимости азотной кислоты. Чтобы проверить это, мы воспользовались экспериментальными данными Тартаковской¹⁾. Она изу-

¹⁾ Диссертационная работа.

Таблица 4

Исправленная электропроводность

Мол. % C ₂ H ₄ O ₂	$\eta \cdot x \cdot 10^4$	
	0°	25°
5.78	2.621	1.883
10.11	1.998	1.464
15.76	1.815	1.325
21.98	1.822	1.275
30.65	1.618	1.169
39.84	1.099	0.872
46.60	0.714	0.561
51.06	0.5587	0.4454
68.62	0.0833	0.0748
81.29	0.0132	—
83.52	0.0076	0.00759
90.87	0.00143	0.00149
0	3.3000	—

чала электропроводность системы $\text{HNO}_3\text{—CH}_2\text{ClCOOH}$. На основании своих данных и данных других авторов она приходит к заключению, что в системе химическое взаимодействие отсутствует, проводимость же ее определяется собственной проводимостью азотной кислоты, которая при разбавлении вторым компонентом падает в результате распада комплексного электролита $(\text{HNO}_3)_x$ на простые, неионогенные молекулы HNO_3 . Вычитанием цифровых данных Тартаковской для приведенной электропроводности системы $\text{HNO}_3\text{—CH}_2\text{ClCOOH}$ из соответственных наших данных для системы $\text{HNO}_3\text{—C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ мы получили разность $(\Delta x_0 \cdot \eta_0)$, значения которой даны в таблице 5 и графически представлены на рис. 7.

Таблица 5

Мол. % C ₂ H ₄ O ₂	Исправл. электропроводн. $x_0 \cdot \eta_0 \cdot 10^4$		Разность исправленных электропроводностей $\Delta \eta_0 \cdot \eta_0$
	данные Тартаковской	наши данные	
0	3.04	3.20	0.16
5	2.12	2.60	0.48
10	1.42	1.96	0.54
15	1.05	1.83	0.78
20	0.75	1.80	1.05
25	0.49	1.74	1.25
30	0.30	1.59	1.29
35	0.19	1.31	1.12
40	0.14	1.03	0.89
45	0.10	0.77	0.67
50	0.08	0.55	0.47
55	0.06	0.36	0.30
60	0.04	0.23	0.19
70	0.02	0.07	0.06

Из рисунка видно, что кривая проходит через ясно выраженный максимум (приблизительно при 30 мол. % уксусной кислоты), подтверждая

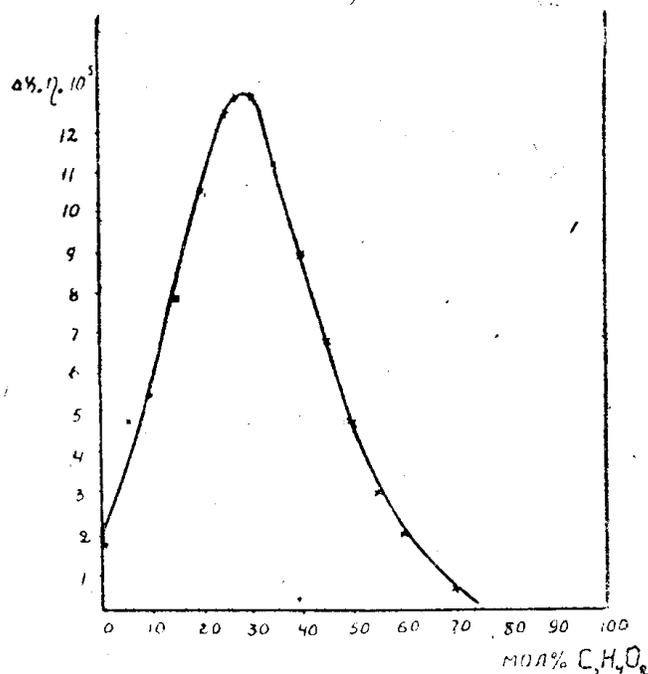


Рис. 7

таким образом наличие химического взаимодействия в системе и образование электролита.

Выводы

1. Изучена электропроводность и вязкость системы $HNO_3-C_2H_4O_2$ при температурах 0° и $25^\circ C$.
2. Максимум изотерм вязкости и перегиб на кривой температурного коэффициента электропроводности указывают на существование в системе экзотермического соединения состава $HNO_3 \cdot 2C_2H_4O_2$.
3. Наличие химического взаимодействия в системе на изотермах электропроводности обнаруживается только при уничтожении влияния вязкости на это свойство. Особенности точки диаграмм „приведенной“ электропроводности и разности двух „приведенных“ электропроводностей расположены в области большего содержания азотной кислоты.
4. Возможно, что несовпадение местоположения особенных точек указанных диаграмм (рис. 6, 7) с ординатой соединений произошло потому, что расчет молекулярных процентов уксусной кислоты производился только на простые молекулы без учета димеров $(C_2H_4O_2)_2$. Присутствие же димеров в данной системе вполне возможно, особенно при больших концентрациях уксусной кислоты. Подтверждением наличия димеров в системе могут служить, например, изотермы вязкости (вогнутая форма, вместо обычно [1] выпуклых к оси состава кривых). Заметный распад молекул $(C_2H_4O_2)_2$ происходит, повидимому, только в разбавленных растворах, в которых распавшиеся молекулы и дают достаточное количество продукта взаимодействия с азотной кислотой. Это, по нашему мнению, и находит отражение на кривых исправленной электропроводности (перегиб) и разности двух исправленных электропроводностей (максимум).

Вполне возможно, что если при расчете молекулярного содержания уксусной кислоты учесть не только простые, но и димерные молекулы, то особенные точки диаграммы (рис. 6 и 7) будут более или менее точно соответствовать составу соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, на существование которого указывают также другие исследователи [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курнаков.—Введение в физ.-хим. анализ. 1940.
2. М. Усанович—Протоколы заседаний Ленинград. хим. об-ва за 1932 г. стр. 25; тр. VI менделеевского съезда, II, вып. 2, 174; ЖОХ, 11, стр. 773. 1941.
3. М. Усанович и Ф. Терпугов.—ЖОХ, 2, стр. 447. 1932.
4. Briner—Susz u. Favarger, *Helv. chim. Acta*, 18, стр. 375. 1935.
5. Hantzsch.—*Ber. d. D. Chem. Ges.* 58, стр. 941. 1925.
6. Kolthoff u. Willemann.—*J. Amer. chem. Soc.* 56, стр. 1007. 1934.
7. Pictet и Genequand.—*Ber. d. D. chem. Ges.* 35, стр. 2526. 1903.
8. Rabinowitsch—*Zeitschr. phys. Chem.* 99, стр. 338. 1921; 99, стр. 433. 1921.