

Э. СЕПП, Г. РАЯЛО

ДАВЛЕНИЕ ПАРОВ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА—АЗОТНАЯ КИСЛОТА—ВОДА

E. SEPP, G. RAIALO. LENDUVATE KOMPONENTIDE AURUROHUD SÜSTEEMIS MEREVAIK-
 HAPE—LÄMMASTIKHAPE—VESI

E. SEPP, G. RAIALO. VAPOUR PRESSURES OF LIGHT CONSTITUENTS IN THE SYSTEM
 SUCCINIC ACID—NITRIC ACID—WATER

Ранее нами исследовалась растворимость янтарной кислоты в системе янтарная кислота—азотная кислота—вода практически для всех концентраций растворов [1]. Все изотермы растворимости имели ясно выраженный минимум, указывающий на наличие комплексобразования в растворе, что должно сказаться и на равновесии жидкость—пар в данной тройной системе. Действительно, введение янтарной кислоты в бинарный растворитель может привести, с одной стороны, к конкурентной борьбе между кислотами за обладание водой, а с другой, к взаимодействию между кислотами с образованием комплексных соединений. Эти явления и вызывают соответствующие изменения в давлениях паров воды и азотной кислоты.

Динамическим методом [2, 3] в тройной системе при 50, 75 и 100 °С определены равновесные давления паров воды и азотной кислоты в интервале концентраций азотной кислоты от 0 до 90 вес. % (таблица). Влияние янтарной кислоты на фазовое равновесие жидкость—пар в данной системе можно описать видоизмененным уравнением Сеченова [4]

$$\lg A_{\alpha} = Kx_3,$$

где $A_{\alpha} = \alpha/\alpha_0$ — т. н. коэффициент селективности, который вычисляется при $x_1^0 = x_1'$; $\alpha_0 = y_1(1 - x_1^0/x_1^0(1 - y_1))$ — относительная летучесть азотной кислоты и воды в бинарном растворе азотная кислота—вода; $\alpha = y_1(1 - x_1')/x_1'(1 - y_1)$ — то же в тройном растворе янтарная кислота—азотная кислота—вода; $x_1' = x_1 100/x_1 + x_2$ — относительная концентрация азотной кислоты в тройном растворе, мол. %; x_1 и x_1^0 — концентрация азотной кислоты в тройном и в бинарном растворах соответственно, мол. %; y_1 — концентрация азотной кислоты в паровой фазе, мол. %; x_2 и x_3 — концентрации воды и янтарной кислоты соответственно, мол. %; K — константа.

Значение константы K зависит от температуры опыта и концентрации азотной кислоты. Так, в интервале концентраций 0—15 мол. % $K = 0,054$ ($T = 100^\circ$), $0,041$ ($T = 75^\circ$) и $0,040$ ($T = 50^\circ$), а при концентрациях выше 30 мол. % — $0,013$, $-0,010$ и $-0,006$ соответственно при тех же

Состав пара и общее давление паров в системе
янтарная кислота—азотная кислота—вода

x'_1	x_3	y_1	P	x'_1	x_3	y_1	P	x'_1	x_3	y_1	P
T=100 °C											
0	0	0	760	11,0	0	1,03	583	30,5	10,5	15,3	330
0	1,67	0	746	11,0	2,1	1,31	567	47,7	0	65,4	413
0	3,70	0	725	11,0	7,8	2,7	532	47,7	7,8	59,5	340
0	9,25	0	676	16,1	0	3,1	497	47,7	14,0	55,6	322
0	15,7	0	632	16,1	5,2	3,9	470	53,4	0	73,3	436
3,1	0	0,06	722	16,1	9,8	7,1	443	53,4	8,2	70,5	360
3,1	4,0	0,10	683	22,3	0	8,2	415	53,4	14,9	66,6	318
3,1	10,0	0,22	631	22,3	9,7	10,3	391	72,0	0	95,0	710
3,1	14,4	0,38	607	26,4	0	12,8	384	72,0	9,0	93,6	624
6,7	0	0,28	675	26,4	6,0	12,3	375	72,0	21,4	90,6	480
6,7	4,3	0,50	635	26,4	10,0	11,8	365				
6,7	12,9	1,45	559	30,5	0	19,6	354				
T=75 °C											
0	0	0	289	16,1	0	2,1	184	47,7	7,1	59,5	122
0	1,67	0	279	16,1	2,4	2,6	176	53,4	0	77,5	169
0	3,89	0	272	16,1	4,5	3,1	170	53,4	3,8	76,0	148
0	6,14	0	267	26,4	0	10,5	135	53,4	8,2	74,5	126
0	8,60	0	263	26,4	2,9	10,7	127	72,0	0	97,6	297
6,7	0	0,15	249	26,4	4,6	11,2	123	72,0	4,9	97,0	268
6,7	3,1	0,20	237	47,7	0	64,1	140	72,0	17,2	95,6	219
6,7	6,0	0,27	228								
T=50 °C											
0	0	0	92,0	6,7	2,5	0,1	77,2	53,4	0	77,5	53,0
0	1,67	0	89,0	16,1	0	1,4	56,8	53,4	4,0	76,6	46,6
0	2,62	0	87,9	16,1	0,8	1,4	56,0	72,0	0	98,1	107,0
0	3,8	0	87,3	16,1	1,7	1,5	55,3	72,0	4,9	97,8	93,0
6,7	0	0,09	80,4	26,4	0	8,6	39,7	72,0	7,8	97,6	87,0
6,7	0,9	0,09	78,4	26,4	1,5	8,7	38,0				

температурах. На основе полученных значений K можно заключить, что в первом случае азотная кислота высаливается, а во втором, наоборот, всаливается.

Так как результаты опытов в основном выражены уравнением Сеченова, то проверку экспериментальных данных целесообразно провести по методу Херингтона и Редлиха-Кистера [5].

А. Горбунов [6] предложил новый метод термодинамической проверки опытных данных для бинарных систем при изотермических условиях. Мы пытались расширить этот метод на тройные системы с одним нелетучим компонентом с выводом уравнения

$$Py_1y_2 = \int_{y_1}^{y_2} P[1 - (x'_1 + y_1)(1 - x_3)] dy_1.$$

Если учесть, что при $y_1=0$ и $y_2=0$ интеграл равняется нулю, то для проверки результатов удобно использовать уравнение

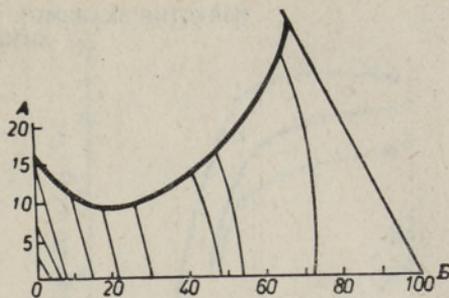
$$\int_0^1 P[1 - (x'_2 + y_1)(1 - x_3)] dy_1 = 0.$$

В отличие от уравнения Херингтона и Редлиха-Кистера в выведенном

уравнении учитывается и общее давление P , что позволяет более точно проверить опытные данные. Значения интегралов при проверке методом Херингтона и Редлиха-Кистера для рассматриваемых температур находились в пределах $\pm 0,015$, что подтверждает правильность опытных данных.

Проверка по выведенному уравнению показала, что отклонение интегралов от нуля при всех изученных температурах находилось в пределах $\pm 0,2-0,3$ мм рт. ст. Эти значения интегралов можно считать удовлетворительными.

На основе полученных данных были вычислены изоактиваты воды, ход которых при 100° показан на рисунке, откуда видно, что при низких концентрациях азотной кислоты они практически прямые, а при средних и высоких концентрациях несколько искривляются. Если при концентрациях до 30 мол. % ход изоактиват воды соответствует перераспределению воды в полном соответствии с правилом А. Здановского [7], то при более высоких концентрациях наблюдается высаливание воды, очевидно, вследствие взаимодействия между азотной и янтарной кислотами с образованием различных комплексных ионов с водородной связью.



Ход изоактиват при 100°C . А и В — концентрации янтарной и азотной кислот соответственно, мол. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сепп Э., Раяло Г., Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., **26** (1977).
2. Сусарев М. П., Сторонкин А. В., Вестник ЛГУ, сер. хим., **6**, 119 (1952).
3. Якимов М., Мишин В., Радиохимия, **6**, 543 (1964).
4. Ципарис И. Н., Равновесие жидкость—пар. Тройные системы с одним нелетучим компонентом. Л., 1973, с. 15.
5. Коган В. Б., Гетерогенные равновесия. Л., 1969, с. 318.
6. Горбунов А. Н., ЖПХ, **50**, 23—26 (1977).
7. Здановский А. Б., Тр. соляной лаборатории АН СССР, вып. 4, 1 (1936).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/VIII 1977