

При изменении соотношения изомеров в добавляемой смеси гидрохлоридов теплота реакции присоединения выражается независимо от ф уравнением

$$-\Delta h_{\text{пр}X} = -\Delta h_{\text{пр}20} + 67,8 \left( \frac{X}{100} - 0,20 \right) \text{ (Дж/г)},$$

где  $X$  — содержание гидрохлорида II в добавляемой смеси гидрохлоридов, %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ласн И., Раяло Г., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 273 (1972); 22, 7 (1973).
2. Лебедев Н., Пальм В., Гутнер Н., Реакционная способность органических соединений, 6, 84 (1969).
3. Лээтс К., Каал Т., Калья И., Кудрявцев И., Мукс Э., Тали М., Тенг С., Эрм А., ЖОрХ, 10, 159 (1974).
4. Лээтс К., Мукс Э., ЖОрХ, 10, 162 (1974); 10, 683 (1974).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24/IV 1975

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED 26. KÕIDE  
KEEMIA \* GEOLOOGIA 1977, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 26  
ХИМИЯ \* ГЕОЛОГИЯ. 1977. № 4

УДК 547.461.4 : 541.123.3

Э. СЕПП, Г. РАЯЛО

### РАСТВОРИМОСТЬ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ЯНТАРНАЯ КИСЛОТА — АЗОТНАЯ КИСЛОТА — ВОДА

E. SEPP, G. RAJALO. MEREVAIKHAPPE LAHUSTUVUS SÜSTEEMIS MEREVAIKHAPPE—LAM-  
MASTIKHAPPE—VESI

E. SEPP, G. RAJALO. SOLUBILITY OF SUCCINIC ACID IN THE SYSTEM SUCCINIC ACID—  
NITRIC ACID—WATER

В Институте химии совместно с опытно-технической базой АН ЭССР разработан метод промышленного производства насыщенных дикарбоновых кислот (ДКК) окислением керогена кукурсита [1]. Технология производства ДКК включает помимо основного процесса (окисления) и ряд других процессов, в том числе разделение реакционной смеси с целью выделения ДКК. В связи с тем, что янтарная кислота является одним из основных компонентов полученной смеси ДКК, исследование физико-химических свойств системы янтарная кислота — азотная кислота — вода весьма актуально.

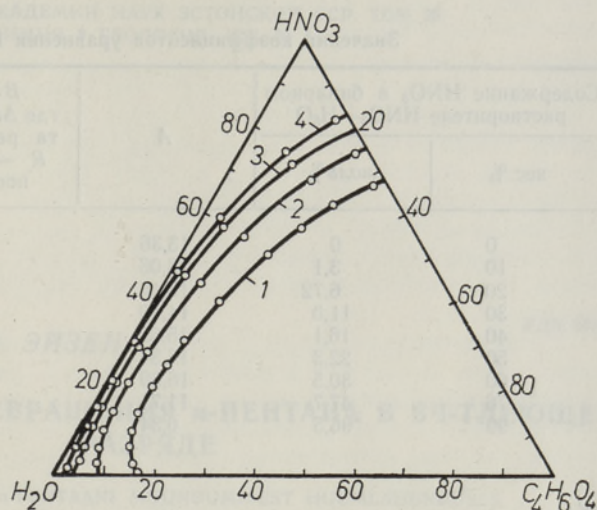
Данных об этой системе нами в литературе не обнаружено. Имеются сведения [2-4] о растворимости нитратов в водных растворах азотной кислоты.

**Методика.** Растворимость янтарной кислоты в водных азотнокислых





Рис. 1. Растворимость янтарной кислоты в азотной кислоте при 100 (1), 75 (2), 50 (3) и 35 °C (4). Концентрации выражены в моль %.



растворах определялась при температурах 25, 35, 50, 75 и 100 °C практически во всем интервале концентраций азотной кислоты. В опытах использовались азотная кислота ч. д. а., которую при необходимости концентрировали перегонкой с серной кислотой или же разбавляли дистиллированной водой, и очищенная путем двукратной перекристаллизации янтарная кислота с содержанием основного вещества не менее 99 %.

Пробы в стеклянных ампулах взбалтывали в термостате до достижения полного равновесия смеси. Равновесный состав жидкой фазы определяли по принципу аддитивности кислотных чисел из данных титрования исходного водного раствора азотной кислоты и полученного трехкомпонентного раствора едким калием с применением фенолфталеина в качестве индикатора. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1.

**Обсуждение результатов.** Для установления аналитических зависимостей растворимости янтарной кислоты в водных растворах азотной кислоты на основе экспериментальных данных нами проведен регрессионный анализ. Зависимость растворимости янтарной кислоты от концентрации азотной кислоты описывается следующими уравнениями:

при 100°  

$$Y = -0,547 \cdot 10^{-4} \cdot X^3 + 1,228 \cdot 10^{-2} \cdot X^2 - 0,519X + 15,838 \quad (R=0,997),$$

при 75°  

$$Y = -0,284 \cdot 10^{-4} \cdot X^3 + 0,793 \cdot 10^{-2} \cdot X^2 - 0,344X + 8,137 \quad (R=0,999),$$

при 50°  

$$Y = 0,081 \cdot 10^{-4} \cdot X^3 + 0,243 \cdot 10^{-2} \cdot X^2 - 0,155X + 3,733 \quad (R=0,999),$$

при 35°  

$$Y = 0,095 \cdot 10^{-4} \cdot X^3 + 0,147 \cdot 10^{-2} \cdot X^2 - 0,088X + 1,815 \quad (R=0,999),$$

при 25°  

$$Y = 0,104 \cdot 10^{-4} \cdot X^3 + 0,123 \cdot 10^{-2} \cdot X^2 - 0,078X + 1,251 \quad (R=0,999),$$

где  $X$  — концентрация  $\text{HNO}_3$  в исходном водном растворе, моль %;  $Y$  — концентрация растворенной янтарной кислоты, моль %;  $R$  — коэффициент множественной корреляции. Среднее относительное отклонение экспериментальных данных от расчетных составляет 5 %.

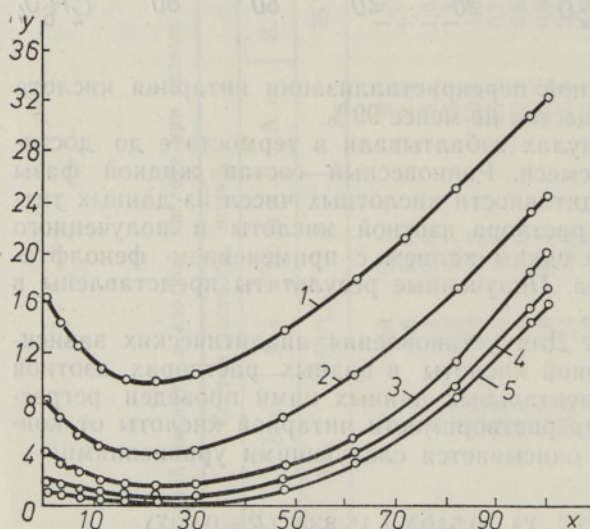
Зависимость растворимости янтарной кислоты от концентрации  $\text{HNO}_3$  в бинарном растворителе  $\text{HNO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  приведена на рис. 2. Представленные изотермы состоят из одной ветви, имеющей минимум при концентрации азотной кислоты 22 моль %. Наличие минимума можно объяснить как образованием комплекса, так и перераспределением воды между компонентами — электролитами.



Таблица 2

Значения коэффициентов уравнения  $\ln Y = A - B/T$ 

Содержание $\text{HNO}_3$ в бинарном растворителе $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$		A	$B = \Delta H/R$ , где $\Delta H$ — тепло- та растворения, $R$ — газовая постоянная	Коэффициент множественной корреляции
вес. %	моль %			
0	0	13,36	3917	0,997
10	3,1	13,06	3864	0,998
20	6,72	13,15	3955	0,998
30	11,0	14,10	4360	0,998
40	16,1	15,62	4942	0,996
50	22,3	16,34	5225	0,997
60	30,5	16,39	5198	0,997
76	47,7	11,71	3388	0,997
99	96,5	6,34	1099	0,995



Как видно из табл. 2, где коэффициент регрессии и множественной корреляции уравнения

$$Y = A - B/T,$$

выражающего влияние температуры на растворимость янтарной кис-

Рис. 2. Растворимость янтарной кислоты в азотной кислоте при 100 (1), 75 (2), 50 (3), 35 (4) и 25 °C (5). X — концентрация азотной кислоты, моль %; Y — концентрация янтарной кислоты, моль %.

лоты при разных концентрациях  $\text{HNO}_3$  в водном растворе, коэффициент  $B$ , а соответственно и теплота растворения при концентрации  $\text{HNO}_3$  22 моль % имеют явно выраженный максимум, который совпадает с минимумом приведенных выше изотерм (см. рис. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фомина А. С., Вески Р. Э., Дегтерёва З. А., Побуль Л. Я., Талдер Э. С., Мянник А. О., Пярн А. В., Разработка и использование горючих сланцев. Тр. I симпозиума ООН по разработке и использованию запасов горючих сланцев (Таллин, 1969), Таллин, 1970, с. 217.
2. Якимов М. А., Мишин В. Я., Залкинд Э. В., Ж. неорган. хим., 11, 1934 (1966).
3. Щукарев С. А., Якимов М. А., Мишин В. Я., Ж. неорган. хим., 3, 1661 (1958).
4. Якимов М. А., Филипов В. К., Константинова Н. Г., Ж. неорган. хим., 12, 2230 (1967).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/VII 1975