

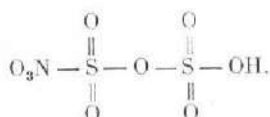
И. И. ЗАСЛАВСКИЙ и О. М. КЛИМОВА

# К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ АНГИДРИД СЕРНОЙ КИСЛОТЫ — АНГИДРИД АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ — ВОДА\*

В настоящее время твердо установлена химическая индивидуальность в твердом кристаллическом состоянии трех соединений определенного химического состава, содержащих в своем составе наряду с азотным ангидридом также и серный ангидрид.

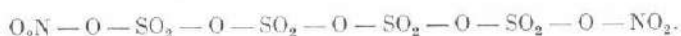
Пионером в области изучения соединений подобного типа следует считать Вебера [1], который еще в 1864 г. выделил два кристаллических соединения:  $N_2O_5 \cdot 4SO_3 \cdot H_2O$  и  $N_2O_5 \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$ .

Первое из этих соединений,  $N_2O_5 \cdot 4SO_3 \cdot H_2O$ , или, иначе,  $HNO_3 \cdot 2SO_3$ , было вновь получено и описано в 1949 г. А. Г. Амелиным и З. Б. Бородастовой [2]. Температура его плавления равна  $+106,5^\circ$ . Оба автора трактуют синтезированное ими соединение как нитратониросульфоновую кислоту и придают ему следующую структурную формулу:



В том же 1949 г. Додэ и Паскард [3] выполнили синтез второго соединения Вебера:  $N_2O_5 \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O$ , которое, как утверждают авторы, «не было никогда синтезировано со времен Вебера в 1864 г.» и «о котором почти ничего неизвестно ни в отношении физических и химических свойств, ни в отношении строения». Свой синтез Додэ и Паскард осуществили в сложных экспериментальных условиях с применением низких температур и малых давлений. Додэ и Паскард установили для выделенного ими соединения температуру плавления  $+32^\circ$  и не предложили для него какой-либо структурной формулы.

Наконец, Пикте и Карл [4] в 1907 г. синтезировали и описали безводное соединение  $N_2O_5 \cdot 4SO_3$ , названное ими нитрилтетрасульфатом. Это соединение оказалось весьма прочным. Температура его плавления равна  $+124^\circ$  и температура кипения  $+220^\circ$ . Авторы приписывают ему следующую структурную формулу:



\* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений 23 мая 1950 г. в Киеве.

Все три вышеперечисленных соединения являются, очевидно, представителями одного и того же типа соединений, имеющих общую формулу



где  $m = 0, 1$  и  $3$ , соответственно.

Дальнейшее увеличение  $m$ , т. е. количества присоединенных молекул воды, уже приводит к образованию жидкой при обычной температуре системы, в составе которой Ганчу [5], М. И. Усановичу [6] и другим, а также и нашими работами [7], удалось обнаружить частично диссоциированное индивидуальное соединение того же типа, где  $m$  равно пяти, т. е.



Кроме того, нам удалось волюметрическим методом экспериментально подтвердить наличие в концентрированных жидких серноазотных смесях соединение существенно иного типа



где  $n = 3$ , а именно:  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , или, по Ганчу,  $[\text{NO}_3\text{H}_2]\text{HSO}_4$ .

В экспериментальной части настоящей работы мы сообщаем некоторые дополнительные результаты наших исследований тройной системы  $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  в пределах возможно широкого интервала ее существования в жидком состоянии. Эти исследования мы провели при помощи применения вискозиметрического и волюметрического методов физико-химического анализа.

#### а) Экспериментальные исследования системы ангидрид серной кислоты — ангидрид азотной кислоты — вода вискозиметрическим методом

Применение метода вязкости оказалось вполне возможным, поскольку даже твердые при обычной температуре соединения в системе  $\text{N}_2\text{O}_5 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , будучи расплавлены при повышенной температуре, обнаруживают исключительную склонность к переохлаждению и длительную способность сохранять жидкое состояние даже при температурах, на много десятков градусов ниже точки плавления.

Характерной особенностью метода вязкости является далее, как известно, то обстоятельство, что этим методом обычно можно подтвердить наличие в изучаемой системе только одного соединения даже в тех случаях, когда другими методами твердо устанавливается наличие нескольких комплексных соединений. Повидимому, вискозиметрия указывает только на то из образующихся соединений, которое в наименьшей степени подвергается частичной диссоциации на составные части.

Результаты наших экспериментальных измерений вязкости для системы азотная кислота — пироксерная кислота при трех температурах:  $0, 20$  и  $30,2^\circ$  приводятся в таблицах 1—7\* и иллюстрируются на фиг. 1.

Приведенный опытный материал, несмотря на значительные экспериментальные трудности и на не всегда одинаковые температуры, при которых проводились измерения внутреннего трения, все же со всей убедительностью (фиг. 1) свидетельствует об исключительной устойчивости

\* Данные для вязкости, помещенные в табл. 1 и 3, получены в нашей лаборатории ассистентом Л. В. Гуськовой, а данные для вязкости, помещенные в табл. 2, 4, 5 и 7, получены ассистентом В. А. Усольцевой.

сочетания  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  в маловодных системах.

По мере разбавления кислотной смеси водой (увеличение коэффициента  $m$ ) наблюдается быстрое понижение величины вязкости при параллельном увеличении количества входящей в систему воды. Это, несомненно, связано с ослаблением устойчивости отдельных членов ряда по мере возрастания коэффициента  $m$ .

Для более детального освещения этого важного вопроса мы провели дополнительно серию опытов по измерению вязкости в системе

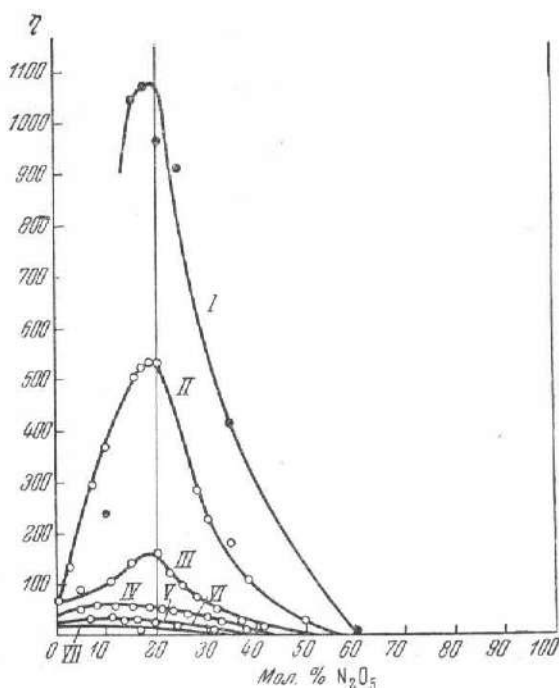


где  $x$  последовательно имеет значения 0; 0,25; 0,5; 1,0 и 2,0.

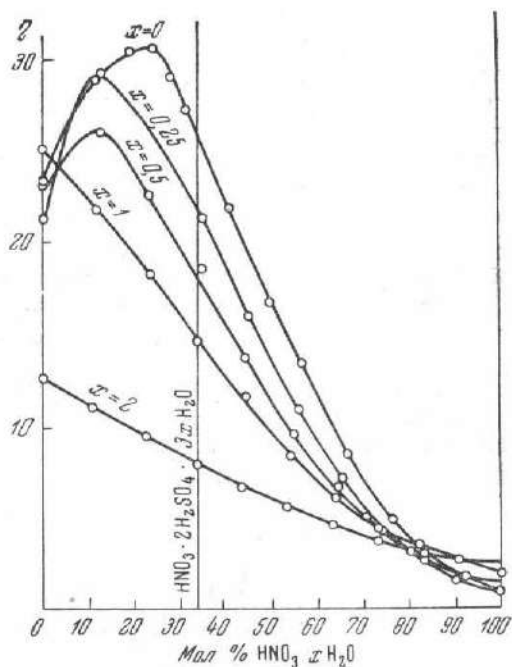
Результаты исследований приведены в табл. 8—12 и иллюстрированы на фиг. 2.

Приведенные результаты вновь наглядно свидетельствуют о том, что связь между молекулами азотной и серной кислот по мере разбавления кислотных смесей водой постепенно ослабляется, максимум вязкости становится все меньше по абсолютной величине и все больше смещается в сторону более вязкого компонента — раствора серной кислоты.

В системах  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  уже даже совсем нет максимума вязкости, а изменение удельного веса (табл. 12) протекает почти прямолинейно. Как мы уже имели случай упомянуть [7], этот существенно важный факт свидетельствует о слабости химического взаимодействия при смешивании кислот с указанной степенью разбавления водой.



Фиг. 1. Вязкость (в сантипуазах) для смеси азотной кислоты с  $\text{SO}_3$  (I);  $\text{SO}_3 \cdot 0,245 \text{H}_2\text{O}$  (II);  $\text{SO}_3 \cdot 0,50 \text{H}_2\text{O}$  (III);  $\text{SO}_3 \cdot 0,67 \text{H}_2\text{O}$  (IV);  $\text{SO}_3 \cdot 0,80 \text{H}_2\text{O}$  (V);  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (VI);  $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (VII)



Фиг. 2. Вязкость (в сантипуазах) для смеси  $\text{HNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  при  $20,8^\circ$

Таблица 1

Вязкость системы  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$  в сантипуазах при  $30,2^\circ$ 

$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	Вязкость
мол. %		
9,8	90,2	234
14,9	85,1	1046
17,5	82,5	1074
19,5	80,5	972
24,2	75,8	921
34,1	65,9	410
59,5	40,5	12,4
73,0	27,0	3,5
88,1	11,9	1,2

Таблица 2

Вязкость системы  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3 \cdot 0,245\text{H}_2\text{O}$  (71,5% олеум) в сантипуазах при  $20^\circ$ 

$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	Вязкость	$\text{N}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	Вязкость
мол. %			мол. %		
0,0	100,0	34,5	28,3	71,7	280,8
3,3	96,7	135,8	30,6	69,4	229,3
6,8	93,2	297,0	35,1	64,3	182,3
10,3	89,7	369,7	38,3	61,7	108,4
16,4	83,6	512,2	50,0	50,0	31,7
16,9	83,1	534,1	60,8	39,2	11,1
17,6	82,4	539,7	73,0	27,0	4,0
19,8	80,2	535,6	86,2	13,8	1,8

**б) Экспериментальные исследования системы ангидрид серной кислоты — ангидрид азотной кислоты — вода методом атомных концентраций**

Результаты изучения тройной системы азотный ангидрид—серный ангидрид — вода волюметрическими методами [8] уже привели нас к установлению в жидких смесях азотной и серной кислот двух частично диссоциированных соединений:



и



Эти выводы находятся в полном согласии с ранее опубликованными исследованиями Ганча [5], М. И. Усановича [6] и других авторов.

В настоящем разделе сообщаются данные дальнейших волюметрических исследований, охватывающие главным образом те участки тройной

Таблица 3

Вязкость системы  $\text{N}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O—SO}_3\cdot 0,50 \text{ H}_2\text{O}$  (44,94% олеум)  
в сантипуазах

N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Вязкость		
мол. %		0°	20°	30,2°
0,0	100,0	—	57,2	37,5
5,3	94,7	—	91,2	56,9
11,1	88,9	—	97,8	72,6
14,9	85,1	543,4	138,8	81,8
17,5	82,5	—	154,2	93,9
20,0	80,0	574,9	161,9	86,7
23,5	76,5	—	117,7	68,9
24,9	75,1	—	103,5	62,6
28,4	71,6	231,3	72,8	45,9
32,1	67,9	156,8	53,4	34,2
36,7	63,3	95,7	34,5	23,5
41,5	58,5	58,2	23,1	16,1
51,5	48,5	25,1	11,3	8,3
62,1	37,9	11,8	5,9	4,9
73,7	26,3	5,6	3,1	2,4
86,4	13,6	2,6	1,6	1,3

Таблица 4

Вязкость системы  $\text{N}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O—SO}_3\cdot 0,67 \text{ H}_2\text{O}$  (28,6% олеум)  
в сантипуазах при 20°

N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	Вязкость	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>	Вязкость
мол. %			мол. %		
0,0	100,0	31,8	29,5	70,5	40,3
4,7	95,3	51,2	33,3	66,7	34,6
7,0	93,0	59,5	38,4	61,6	26,2
11,8	88,2	60,2	43,5	56,5	19,4
16,2	83,8	61,5	52,0	48,0	11,9
19,0	81,0	54,7	64,3	35,7	58,5
21,0	79,0	53,2	74,0	26,0	34,1
23,0	77,0	49,9	87,6	12,4	16,5
26,4	73,6	44,7			

системы, где в жидком состоянии имеется избыток кислотных окислов по сравнению с числом молекул воды.

Вискозиметрические исследования, как указано выше, обнаруживают наличие соединений, принадлежащих только к одному типу  $\text{N}_2\text{O}_5\cdot 4\text{SO}_3\cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Однако это, ввиду особенностей метода вязкости, отнюдь не означает, что этим типом ограничиваются все соединения, которые образуются в системе.

Поэтому представляется важным исследовать жидкую тройную систему азотный ангидрид — серный ангидрид — вода более полно и применить

Таблица 5

Вязкость системы  $N_2O_5 \cdot H_2O - SO_3 \cdot 0,80 H_2O$  (17,1% олеум)  
в сантипуазах при 20°

$N_2O_5$	$SO_3$	Вязкость	$N_2O_5$	$SO_3$	Вязкость
мол. %			мол. %		
0,0	100,0	22,0	33,4	66,6	15,6
3,9	94,1	29,7	38,0	62,0	12,4
7,9	92,1	33,0	42,8	57,2	9,9
11,6	88,4	34,2	53,1	46,9	6,1
15,8	84,2	32,6	63,8	36,2	3,7
20,0	80,0	28,6	75,2	24,8	2,2
24,3	75,7	22,8	84,5	15,5	1,7
26,5	73,5	19,5			

Таблица 6

Вязкость системы  $N_2O_5 \cdot H_2O - SO_3 \cdot H_2O$  (серная кислота)  
в сантипуазах при 20,8°

$N_2O_5$	$SO_3$	Вязкость	$N_2O_5$	$SO_3$	Вязкость
мол. %			мол. %		
0,0	100,0	23,2	32,4	67,6	16,8
6,8	93,2	29,2	39,2	60,8	13,4
10,5	89,5	30,5	49,0	51,0	8,5
13,9	86,1	30,6	61,7	38,3	4,7
16,5	83,5	29,0	71,8	28,2	2,9
18,6	81,4	27,8	85,8	14,2	1,6
25,8	74,2	22,0	100,0	0,0	0,9

Таблица 7

Вязкость системы  $N_2O_5 \cdot H_2O - SO_3 \cdot 2H_2O$   
в сантипуазах при 20°

$N_2O_5$	$SO_3$	Вязкость
мол. %		
0,0	100,0	23,3
17,3	82,7	19,5
31,9	68,1	15,7
44,5	55,5	11,9
55,8	44,2	8,7
65,0	35,0	6,3
73,9	26,1	4,4
81,4	18,6	3,0
88,1	11,9	2,0
94,2	5,8	1,4
100,0	0,0	0,9

Таблица 8

Удельный вес и вязкость системы  $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$  при  $20,8^\circ$ 

$\text{HNO}_3$		Уд. вес	Вязкость (в сантипуазах)	$\text{HNO}_3$		Уд. вес	Вязкость (в сантипуазах)
вес. %	мол. %			вес. %	мол. %		
0,0	0,0	1,8300	23,2	38,2	49,0	1,7955	16,8
8,5	12,7	1,8744	29,2	45,2	56,3	1,7692	13,4
13,1	19,0	1,8730	30,5	55,3	65,8	1,7305	8,5
17,1	24,4	1,8641	30,6	67,5	76,4	1,6794	4,7
20,3	28,4	1,8534	29,0	76,6	83,6	1,6401	2,9
22,8	31,4	1,8475	27,8	88,5	92,3	1,5812	1,6
30,9	41,0	1,8206	22,0	100,0	100,0	1,5113	0,9

Таблица 9

Удельный вес и вязкость системы  $\text{HNO}_3 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O} \text{—}$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$  при  $20,8^\circ$ 

$\text{HNO}_3 \cdot 0,25 \text{H}_2\text{O}$		Уд. вес	Вязкость (в сантипуазах)
вес. %	мол. %		
0,0	0,0	1,8342	21,6
8,4	12,2	1,8476	29,9
17,0	23,7	1,8230	26,8
25,9	34,7	1,7937	21,6
35,2	45,2	1,7596	16,0
44,9	55,3	1,7255	11,1
54,9	64,9	1,6861	7,3
65,2	74,0	1,6436	5,1
76,4	83,1	1,5954	2,7
87,9	91,7	1,5430	1,6
100,0	100,0	1,4907	1,1

такой метод, который позволяет устанавливать не только более устойчивые, но и менее прочные ассоциации. Одним из подобных методов является метод атомных концентраций [8].

В данном случае оказалось возможным применить метод атомных концентраций, поскольку расплавленные смеси в нашей системе легко переохлаждаются.

Результаты экспериментальных исследований для системы азотная кислота — пироксерная кислота при  $0, 20$  и  $30,2^\circ$  и для системы азотная кислота — серный ангидрид при  $20$  и  $30,2^\circ$  даны в табл. 13—17. Здесь приведены удельные веса и  $\Delta A$ , т. е. отклонения наблюдаемой атомной концентрации от средневывчисленной по правилам аддитивности (в объемных процентах) величины той же атомной концентрации.

Из приведенного фактического материала следует, что на отдельных участках смесей азотной кислоты с пироксерной кислотой и особенно в смесях азотной кислоты с серным ангидридом отмечаются весьма большие по

Таблица 10

Удельный вес и вязкость системы  $\text{HNO}_3\text{-}0,5 \text{ H}_2\text{O}$  —  
 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-}0,5 \text{ H}_2\text{O}$  при  $20,8^\circ$

$\text{HNO}_3\text{-}0,5 \text{ H}_2\text{O}$		Уд. вес	Вязкость (в сантипуазах)
вес. %	мол. %		
0,0	0,0	1,8230	22,9
8,8	12,6	1,8112	26,1
16,9	23,2	1,7854	22,6
25,9	34,2	1,7552	18,1
35,2	44,7	1,7229	13,7
44,7	54,2	1,6863	9,5
54,8	64,4	1,6474	6,8
65,3	73,7	1,6068	4,3
76,0	82,5	1,5673	2,9
87,8	91,4	1,5228	1,9
100,0	100,0	1,4762	1,3

Таблица 11

Удельный вес и вязкость системы  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  —  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$   
при  $20,8^\circ$

$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$		Уд. вес	Вязкость (в сантипуазах)
вес. %	мол. %		
0,0	0,0	1,7721	24,9
8,4	11,6	1,7445	21,7
17,0	22,7	1,7159	18,3
26,0	33,5	1,6865	14,5
35,3	43,9	1,6546	11,7
45,0	53,9	1,6221	8,5
54,9	63,6	1,5874	6,4
65,3	72,9	1,5527	4,6
76,4	82,3	1,5168	3,4
88,1	91,4	1,4806	2,4
100,0	100,0	1,4445	1,7

абсолютной величине значения  $\Delta A$ . В отдельных случаях опытно найденные значения атомной концентрации отличаются от средневыхисленных величин почти на 17%, что свидетельствует об исключительной активности химического взаимодействия.

Значительная относительная величина  $\Delta A$  непосредственно связана с большим сжатием, сопутствующим процессу смешения жидкой азотной кислоты с жидким олеумом или с жидким серным ангидридом. В нашей практике мы еще не имели случая наблюдать столь интенсивное сжатие на других примерах: 100 л взятой первоначально жидкой смеси дают по окончании реакции при той же температуре только около 83 л жидкости.



Таблица 12

Удельный вес и вязкость системы  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
при  $20,8^\circ$

$\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Уд. вес	Вязкость (в сантипуазах)
вес. %	мол. %		
0,0	0,0	1,6450	12,6
8,6	11,3	1,6196	11,0
17,5	22,3	1,5942	9,5
26,6	32,9	1,5686	8,0
35,6	43,2	1,5430	6,7
45,7	53,3	1,5173	5,7
55,7	63,0	1,4913	4,6
66,1	72,6	1,4653	3,8
76,9	81,8	1,4389	3,1
88,2	91,0	1,4128	2,5
100,0	100,0	1,3860	2,1

Таблица 13

Удельный вес и  $\Delta A$  о системе  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  при  $0^\circ$

$\text{HNO}_3$			Уд. вес	$\Delta A$ (в объемн. %)
вес. %	мол. %	объемн. %		
0,0	0,0	0,0	2,011	0,0
7,4	18,5	9,5	2,003	2,3
15,0	33,3	18,7	1,987	4,0
19,8	41,1	24,3	1,981	5,4
23,1	46,0	28,1	1,981	6,6
26,2	50,1	31,6	1,972	7,1
30,4	55,2	36,2	1,951	7,2
34,9	57,0	37,9	1,944	7,2
35,9	61,3	42,1	1,922	7,2
40,1	65,4	46,5	1,900	7,2
45,1	69,9	51,7	1,873	7,0
50,2	74,0	56,7	1,846	6,9
60,1	81,0	66,2	1,793	6,4
70,0	86,8	75,2	1,742	5,9
80,0	91,9	83,9	1,684	4,7
90,0	96,2	92,1	1,621	2,9
100,0	100,0	100,0	1,548	0,0

$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$   
Плоский максимум  
 $2 \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Примечание.  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  или  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  отвечает 26,1 вес. %  $\text{HNO}_3$ ;  
 $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  или  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отвечает 41,4 вес. %  $\text{HNO}_3$ .

Таблица 14

Удельный вес и  $\Delta A$  в системе  $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  при 20°

$\text{HNO}_3$		Уд. вес	$\Delta A$ (в объемн. %)
мол. %	объемн. %		
0,0	0,0	1,985	0,0
18,5	9,5	1,979	2,5
33,3	18,8	1,964	4,4
41,1	24,5	1,962	6,0
46,0	28,3	1,963	7,4
50,1	31,8	1,956	8,0
55,2	36,4	1,935	8,2
57,0	38,1	1,928	8,2
61,3	42,4	1,904	8,1
65,4	46,8	1,882	8,1
69,9	51,9	1,853	7,9
74,0	56,9	1,825	7,7
81,0	66,4	1,769	7,1
86,8	75,4	1,714	6,3
91,9	84,0	1,655	5,1
96,2	92,2	1,589	3,1
100,0	100,0	1,513	0,0

 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 

Плоский максимум

 $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 

Таблица 15

Удельный вес и  $\Delta A$  в системе  $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  при 30,2°

$\text{HNO}_3$		Уд. вес	$\Delta A$ (в объемн. %)
мол. %	объемн. %		
0,0	0,0	1,971	0,0
18,5	9,6	1,966	2,6
33,3	18,9	1,954	4,7
41,1	24,6	1,953	6,5
46,0	28,4	1,952	7,8
50,1	31,9	1,947	8,5
55,2	36,5	1,927	8,7
57,0	38,2	1,919	8,7
61,3	42,5	1,895	8,6
65,4	46,9	1,872	8,6
69,9	52,0	1,844	8,4
74,0	57,0	1,814	8,1
81,0	66,5	1,757	7,5
86,8	75,5	1,700	6,6
91,9	84,1	1,640	5,3
96,2	93,0	1,573	3,3
100,0	100,0	1,494	0,0

 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 

Плоский максимум

 $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Таблица 16

Удельный вес и  $\Delta A$  в системе  $\text{HNO}_3\text{—SO}_3$  при  $20^\circ$ 

$\text{HNO}_3$			Уд. вес	$\Delta A$ (в объемн. %)
вес. %	мол. %	объемн. %		
0,0	0,0	0,0	1,926	0,0
14,6	17,8	17,8	2,077	12,2
21,7	26,0	26,1	2,090	15,3
27,6	32,6	32,7	2,091	17,5
33,5	39,0	39,1	2,063	17,9
51,1	57,0	57,0	1,960	17,5
69,9	74,7	74,7	1,797	12,7
80,9	84,4	84,4	1,705	9,5
92,1	93,6	93,6	1,591	4,0
100,0	100,0	100,0	1,513	0,0

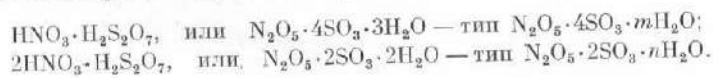
Примечание.  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{SO}_3$  или  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отвечает 28,25 вес. %  $\text{HNO}_3$ ;  
 $\text{HNO}_3 \cdot \text{SO}_3$  или  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  отвечает 44,1 вес. %  $\text{HNO}_3$ .

Таблица 17

Удельный вес и  $\Delta A$  в системе  $\text{HNO}_3\text{—SO}_3$  при  $30,2^\circ$ 

$\text{HNO}_3$		Уд. вес	$\Delta A$ (в объемн. %)
мол. %	объемн. %		
0,0	0,0	1,881	0,0
17,8	17,7	2,063	13,5
26,0	25,9	2,078	16,5
32,6	32,4	2,067	17,9
39,0	38,8	2,054	19,1
57,0	56,8	1,933	17,4
74,7	74,5	1,773	12,6
84,4	84,2	1,685	9,5
93,6	93,6	1,573	4,2
100,0	100,0	1,494	0,0

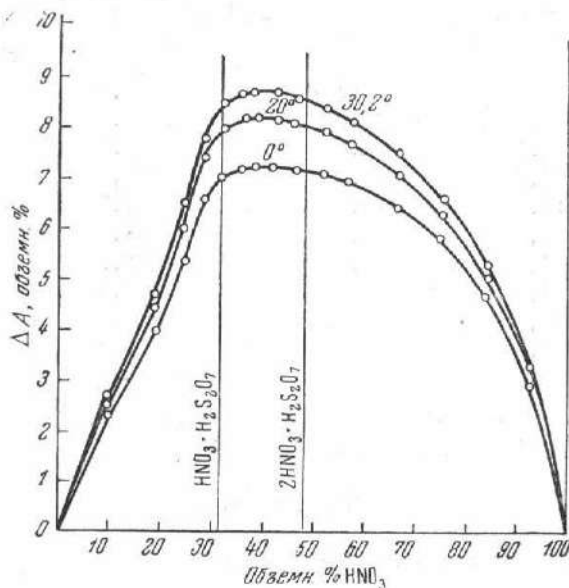
Далее, весьма характерно изменение величины  $\Delta A$  в связи с меняющимся составом смеси. В системе азотная кислота — пироксерная кислота кривая  $\Delta A$  обнаруживает, например, плоский, почти прямолинейный максимум. Концы отрезка, отвечающего этому плоскому максимуму, близко соответствуют следующим двум соединениям (табл. 13—15 и фиг. 3):



Непреодолимые для нас экспериментальные трудности не позволили изучить с надлежащей степенью достоверности форму кривой  $\Delta A$  в системе азотная кислота — серный ангидрид.

Следует отметить также следующий факт: максимальное значение величины  $\Delta A$  в смесях азотной кислоты с пироксерной кислотой не подчиняется ранее установленному нами эмпирическому правилу о зависимости  $\Delta A$  от температуры. На примере ранее изученных систем [8] методом атомных концентраций было установлено, что  $\Delta A$  с повышением температуры уменьшается. В нашей

же системе, как это ясно видно на фиг. 3, значения  $\Delta A$  с повышением температуры увеличиваются.



Фиг. 3.  $\Delta A$  в системе  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

в настоящей работе исследований, мы попытаемся предложить классификацию отдельных наиболее достоверно установленных членов ряда  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

Отдельные члены этого ряда мы представляем себе в настоящее время как следующие индивидуальные солеобразные соединения:

1.  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$ . Это весьма прочное соединение было названо Пикте и Карлом нитрилтетрасульфатом. Мы полагаем, что строение этого кристаллического при обычной температуре вещества аналогично строению тетрахрамата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  и потому называем его татрасульфат нитрония  $[\text{NO}_2]_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ .

2.  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Амелин и Бородастова назвали данный моногидрат нитратопиросульфоновой кислотой. Прекрасно развитые кристаллы этого гидрата были синтезированы в 1949 г. и нами. Кроме того, наличие рассматриваемого соединения с полной несомненностью установлено нами в настоящей работе при изучении жидкой системы  $\text{HNO}_3 - \text{SO}_3$  методом вискозиметрии. Мы склонны рассматривать это вещество как гидропиросульфат нитрония  $[\text{NO}_2][\text{HS}_2\text{O}_7]$ .

3.  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Додэ и Паскард, синтезировавшие данный тригидрат в 1949 г., ничего не говорят о его строении. В том же году мы в свою очередь получили синтетическим путем крупные кристаллы этого состава.

Далее, при изучении жидкой системы  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  нами установлено при помощи волнометрического анализа и посредством измерения вязкости существование данного соединения и в жидкой форме.

Химическое строение тригидрата может отвечать формуле гидропиросульфата нитрация  $[\text{H}_2\text{NO}_3][\text{HS}_2\text{O}_7]$ .

4.  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Как уже было упомянуто выше, последнее соединение в твердом состоянии не описано. В растворах существование его предполагалось Ганчем, Усановичем и другими. Наши исследования также подтверждают наличие этого соединения в смесях азотной кислоты и концентрированной серной кислоты. Указанное солеобразное соединение, по нашим данным, практически полностью гидролизуется, если концентрация находящейся в смеси серной кислоты ниже 92%.

Уже Ганч рассматривает этот гидрат как бисульфат гидронитрации  $[\text{H}_3\text{NO}_3][\text{HSO}_4]_2$ .

5. Другие члены, кроме перечисленных, ряда  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , где  $m$  больше пяти, в согласии с нашими экспериментальными исследованиями, в жидкой форме не существуют даже в частично диссоциированном состоянии.

### ВЫВОДЫ

1. В жидкой тройной системе азотный ангидрид — серный ангидрид — вода методами вискозиметрии и волюметрии установлены соединения ряда  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

2. Некоторые из членов этого ряда выделены в кристаллическом состоянии в виде веществ определенного химического состава.

3. Метод атомных концентраций, кроме того, позволяет обнаружить в тройной системе индивидуальные соединения, принадлежащие к другому ряду, а именно:  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Члены этого ряда не обнаруживаются методом вязкости, что свидетельствует, по видимому, о большей степени их диссоциации.

4. Прочность отдельных членов указанных выше рядов падает по мере возрастания количества входящей в соединение воды.

5. При образовании отдельных химических соединений в исследуемой жидкой тройной системе отмечается исключительно большое сжатие (до 17% объема начальной жидкой смеси).

6. Предложено строение известных индивидуальных соединений ряда  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

Ивановский химико-технологический институт.  
Кафедра неорганической химии

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Weber. Pogg. Ann., 1864, 123, 223, 337.
2. А. Г. Амелин и З. Б. Бородастова. ЖПХ, 1949, 22, 928.
3. M. Dodé et R. Pascard. C. r., 1949, 229, 1144.
4. A. Pictet et G. Karl. C. r., 1907, 145, 238.
5. A. Hantzsch. Z. phys. Chem., 1907, 61, 257; 1908, 62, 178; 1908, 65, 41; 1909, 68, 204; 1930, 149, 161.
6. М. И. Усанович. ЖОХ, 1935, 5, 712; 1937, 7, 923; 1939, 9, 1967; 1939, 9, 182; 1940, 10, 219, 224, 227, 230; 1946, 16, 1991; 1947, 17, 157, 163, 1414.
7. О. М. Климова и И. И. Заславский. ЖПХ, 1949, 22, 689.
8. О. М. Вознесенская и И. И. Заславский. ЖОХ, 1946, 16, 1189; И. И. Заславский и К. Б. Яцимирский. ЖОХ, 1948, 18, 1755; И. И. Заславский. ЖОХ, 1949, 19, 995.
9. G. M. Bennett, J. Brand and G. Williams. J. Chem. Soc., 1946, N° 10, 869.