

Juliusz HACKEL, Tadeusz URBAŃSKI, Wiesław KUTKIEWICZ i Andrzej STERNIŃSKI

LEPKOŚĆ MIESZANIN $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Katedra Technologii Chemicznej II Politechniki Warszawskiej

Wpłynęło dnia 24. III. 1960 r.

Oznaczono krzywe lepkości mieszaniny trójskładnikowej zawierającej $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Stwierdzono występowanie maksimum lepkości w każdym z trzech układów dwuskładnikowych. Przeprowadzono dyskusję, z której wynika, że w układach $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ maksima odpowiadają istniejącym hydratam $\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, natomiast w układzie $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ występujące maksimum nie może być wytłumaczone istnieniem ściśle określonego połączenia cząsteczkowego.

Определено кривую вязкости смеси, составляющую тройную систему содержащую $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$. Сконстатировано существование максимума вязкости в каждой из трёх двойных систем. Из проведенной дискуссии вытекает, что в системах $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ максимум соответствует существованию гидратов $\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{NO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ однако в системе $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ существование максимум не обуславливается образованием определенного молекулярного соединения.

Viscosity curves of ternary mixtures $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ have been determined (in weight % — fig. 1 and in molar % — fig. 2). Maxima in all three binary systems have been found. For the system $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ and H_2SO_4 the maxima correspond to hydrates $\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ respectively.

The maximum in the system $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ cannot be assigned to any definite addition compound.

Przy projektowaniu i obliczaniu aparatury chemicznej do procesów nitrowania potrzebna jest niejednokrotnie znajomość lepkości mieszanin nitracyjnych składających się z kwasu siarkowego, kwasu azotowego i wody. W literaturze można spotkać dane odnoszące się do mieszanin dwuskładnikowych w układzie: kwas siarkowy—woda [1, 2, 3, 4], kwas azotowy—woda [2, 3, 5, 6], kwas siarkowy—kwas azotowy [2, 7, 8, 9], natomiast dane odnoszące się do mieszanin trójskładnikowych nie są kompletne i ograniczają się tylko do pewnych wycinków całego obszaru mieszanin trójskładnikowych [2, 7, 9, 10]. W celu uzupełnienia tej

luki przeprowadzono oznaczenia lepkości mieszanin trójskładnikowych dla całego obszaru wykresu trójkątnego, wychodząc z założenia, że badania te nie tylko przyniosą korzyści praktyczne przy projektowaniu aparatury, ale mogą stanowić pewien wkład do badań związanych z zagadnieniem powstawania i trwałości związków kwasu azotowego z kwasem siarkowym i wodą.

Badania lepkości układu: kwas siarkowy, kwas azotowy i woda (lub bezwodniki tych kwasów i woda) były ostatnio wykorzystywane przez różnych autorów [7, 8, 9] w celu ustalenia możliwości tworzenia się połączeń między wymienionymi składnikami mieszanin.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań używano kwasu siarkowego chemicznie czystego, dwukrotnie przedestylowanego pod zmniejszonym ciśnieniem i kwasu azotowego chemicznie czystego, wolnego od tlenków azotu. Technika przyrządzania mieszanin polegała na sporządzeniu mieszanin dwuskładnikowych o określonym stosunku składników i następnie na dodawaniu do sporządzonej mieszaniny składnika trzeciego lub innej mieszaniny dwuskładnikowej. Punkty charakteryzujące składy mieszanin trójskładnikowych leżały na prostych przecinających pole wykresu trójkątnego.

Przed pomiarem lepkości każdą mieszaninę analizowano, określając zawartość kwasu siarkowego i azotowego.

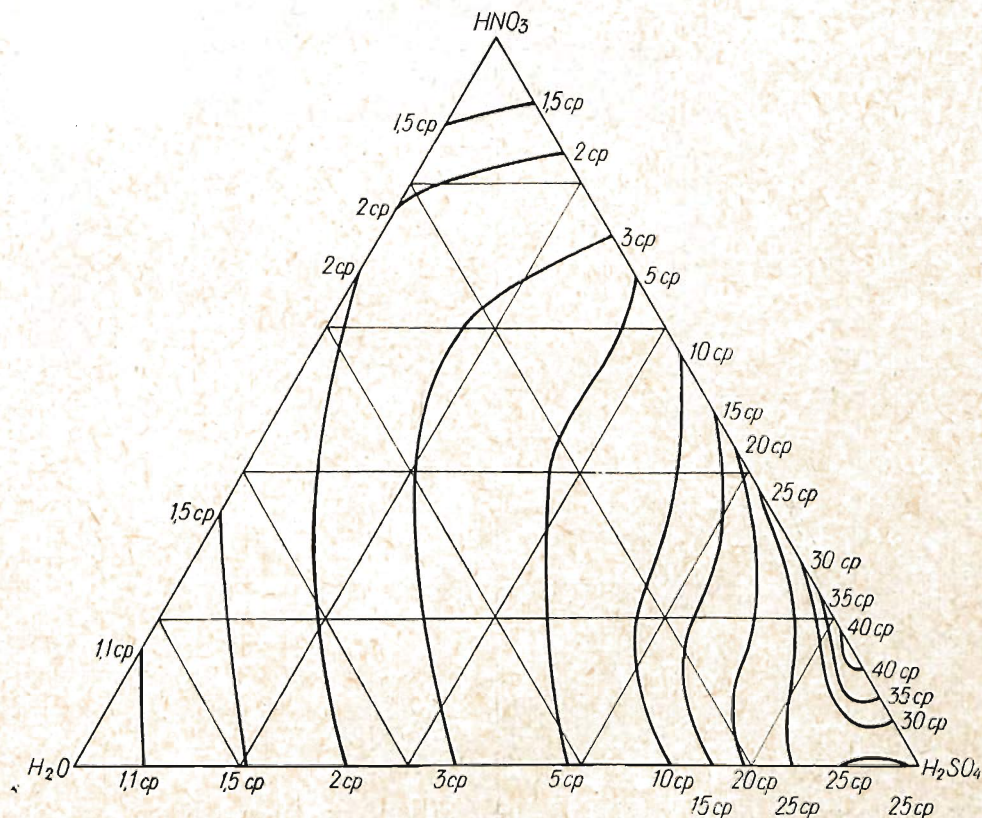
Pomiar lepkości przeprowadzano metodą Ostwalda, posługując się kilkoma lepkościomierzami tak dobranymi, aby — wobec wielkich różnic w lepkościach mieszanin — utrzymać zbliżone czasy przepływu. Oznaczenia lepkości przeprowadzono w temperaturze 19,8°.

Oznaczone wartości lepkości nanoszono na wykres, na którym następnie — stosując interpolację — oznaczano składy mieszanin odpowiadające określonym wartościom lepkości. Dane te nanoszono na wykres trójkątny, na którym wykreślano krzywe jednakowych lepkości w zależności od składów mieszanin wyrażonych w procentach wagowych. Wykres ten przedstawiono na rys. 1.

Charakter krzywych lepkości mieszanin dwuskładnikowych (leżących na bokach trójkąta) jest na ogół zgodny z wynikami podanymi w literaturze. Na odcinku mieszanin $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ daje się zauważyć obok maksimum (przy około 85 % wagowych H_2SO_4) lekkie minimum w miarę zbliżania się do 100 % H_2SO_4 .

Na odcinku mieszanin $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, jakkolwiek występują nieznaczne zmiany lepkości, to jednak daje się zauważyć maksimum lepkości przypadające w obszarze od 72-78 % wag. HNO_3 . Bieg krzywej lepkości na odcinku mieszanin $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ wskazuje na maksimum przy około

15% wagowych HNO_3 . Pokrywa się on z charakterem krzywej lepkości podanej przez ZASŁAWSKIEGO [9], natomiast różni się od charakteru krzywej podanej przez SWINARSKIEGO i PIOTROWSKIEGO [8], którzy obok wspomnianego już maksimum znajdują drugie, bardzo lekko zaznaczone, występujące przy około 6% molowych HNO_3 . Tak samo występuje podobieństwo krzywych lepkości mieszanin trójskładnikowych, zba-



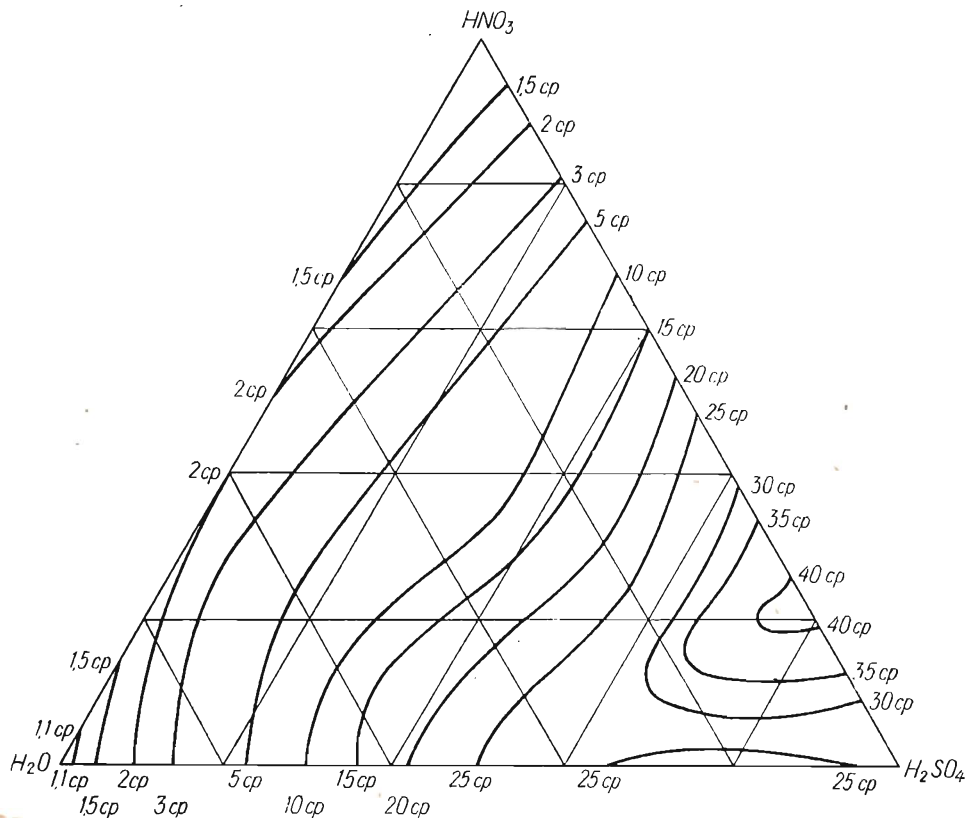
Rys. 1. Krzywe lepkości w zależności od składu mieszanin wyrażonego w procentach wagowych

Fig. 1. Dependence of viscosity on the composition of mixtures in weight %

danych uprzednio [2, 7, 9] na pewnym ograniczonym obszarze wykresu trójkątnego. Występujące tu jednak różnice w wartościach liczbowych są większe i nie dają się wytłumaczyć różnicami temperatur pomiarów.

W celu jaśniejszego zobrazowania zależności lepkości od składu mieszanin trójskładnikowych przedstawiono na rys. 2 krzywe jednakowej lepkości na wykresie trójkątnym, na którym składy mieszanin wyrażone są w procentach molowych.

Bieg krzywej lepkości w układzie $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ wskazuje na to, że maksimum lepkości przypada w miejscu istnienia hydratu $\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ i analogicznie na odcinku $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ występujące tam maksimum odpowiada hydratowi $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Na odcinku $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ występuje maksimum w obszarze mieszanin zawierających 19-25% molowych



Rys. 2. Krzywe lepkości w zależności od składu mieszanin wyrażonego w procentach molowych

Fig. 2. Dependence of viscosity on the composition of mixtures in molar %

HNO_3 . W miarę dodawania wody do mieszanin zbliżonych do składu tego maksimum (a więc przy posuwaniu się w stronę H_2O po prostej łączącej punkt reprezentujący mieszaninę 20% molowych HNO_3 i 80% molowych H_2SO_4 z wierzchołkiem trójkąta odpowiadającym 100% H_2O) wartość tego maksimum maleje, a przy zawartości wody odpowiadającej 35% molowych już w ogóle nie występuje.

Zaobserwowane przez nas maksimum lepkości i obszar mieszanin, w którym ono występuje, pokrywa się ze spostrzeżeniami ZASŁAWSKIEGO

[9] i SWINARSKIEGO [7, 8]. Dane te mogłyby posłużyć do wysunięcia przypuszczenia o możliwości tworzenia się połączenia cząsteczkowego $\text{HNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{SO}_4$ lub $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; połączenia te nie są w ogóle notowane w literaturze.

W związku z możliwością powiązania własności mieszanin nitracyjnych o układzie $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ z istnieniem pewnych połączeń, jakie powstają w układzie $\text{N}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$, przedstawiono na rys. 3 wykres trójkątny układu $\text{N}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (w procentach molowych) i naniesiono nań notowane w literaturze połączenia.

Spośród szeregu związków występujących w tym układzie na szczególną uwagę zasługują te, w których stosunek $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{SO}_3$ jest równy 1 : 4 i 1 : 2.

Pierwszym z członów tej serii związków jest $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$ wyodrębniony i scharakteryzowany przez PICTETA i KARLA [11] jako czterosiarczan nitrylu, wykazujący wg tych autorów temperaturę topnienia $124^\circ-125^\circ$ i temperaturę wrzenia $218^\circ-220^\circ$. ZASŁAWSKI, KLIMOWA i GUSKOWA [9] proponują dla tego związku budowę $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ i nazwę czterosiarczanu nitroniowego. GODDARD, HUGHES i INGOLD [12] nie potwierdzają istnienia omawianego związku i przy zastosowaniu tej samej techniki preparatywnej otrzymują związki o mniejszej zawartości SO_3 . Związki Picteta i Karla oznaczono na wykresie (rys. 3) jako punkt A.

Drugim związkiem tego typu jest $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ otrzymany przez WEBERA [13], CASTERA i O'CALLAGHANA [14], AMELINA i BORODASTOWĄ [15] pod postacią dobrze rozwiniętych kryształów. Związkowi temu przypisuje się budowę $\text{NO}_2^+ \cdot \text{HS}_2\text{O}_7^-$ i nazwę kwaśnego pirosiarczanu nitroniowego.

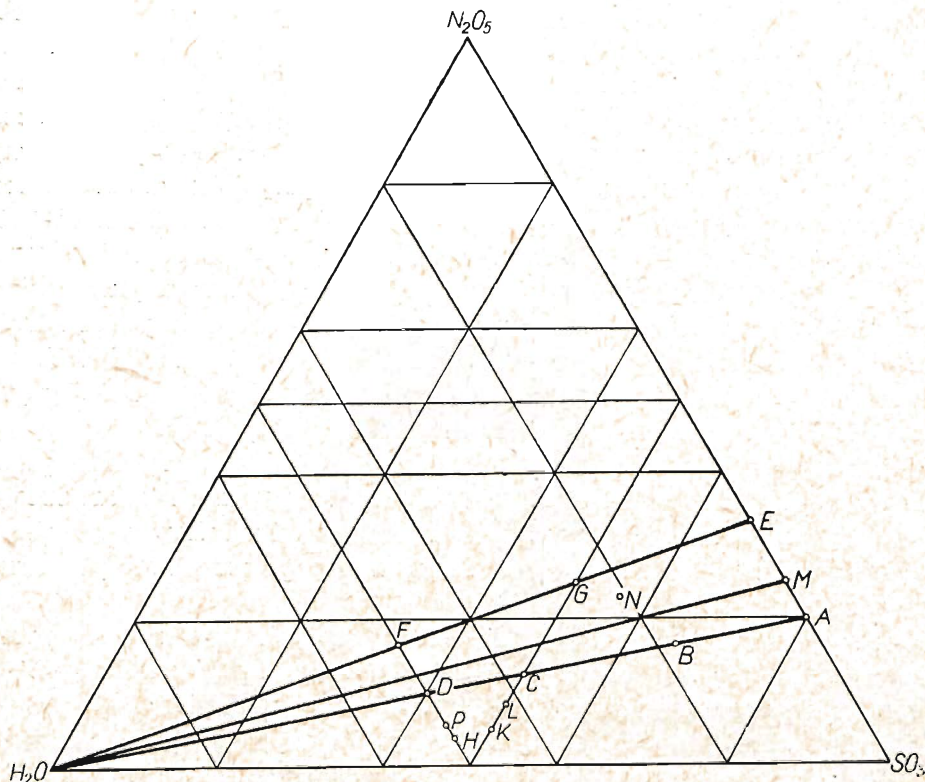
Obecność tego związku w fazie ciekłej została stwierdzona przez ZASŁAWSKIEGO [9] na drodze pomiarów lepkości układów HNO_3-SO_3 . Związek ten oznaczono na wykresie (rys. 3) jako punkt B.

Trzecim związkiem jest $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ otrzymany przez WEBERA [16], któremu HANTZSCH [17] przypisuje budowę $(\text{H}_2\text{NO}_3)^+ (\text{HS}_2\text{O}_7)^-$ i nazwę kwaśnego pirosiarczanu nitracynu. Związek ten otrzymali w stanie krystalicznym DODÉ i PESCARD [18] i ZASŁAWSKI [9] i określili jego temperaturę topnienia (32°). Ponadto ZASŁAWSKI [9], badając lepkość układu $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, znalazł maksimum lepkości przy stosunku molowym 1 : 1, co odpowiada połączeniu $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, i twierdzi, że związek ten występuje także w stanie ciekłym. Natomiast Ingold nie otrzymał tego związku w swoich badaniach. Związek ten określono na wykresie (rys. 3) jako punkt C.

Ostatnim związkiem o stałym stosunku $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{SO}_3 = 1 : 4$ jest $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, czyli $(\text{H}_2\text{SO}_4)_2(\text{HNO}_3)$. Związek ten nie został wyodrębniony w stanie krystalicznym, a istnienie jego w roztworach bezwodnego kwasu azotowego w bezwodnym kwasie siarkowym w stanie częściowo zdysocjo-

wanym zakładają HANTZSCH [19], USANOWICZ i ZASŁAWSKI [9, 20]. Związkowi temu przypisywany jest wzór $\text{H}_3\text{NO}_3(\text{HSO}_4)_2$ i nazwa kwaśnego siarczanu hydronitracydu. Na wykresie (rys. 3) przedstawiono go jako punkt D.

Poza tymi związkami zanotowano też związki, w których stosunek $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{SO}_3$ wynosi 1 : 2. Pierwszym z nich jest otrzymany przez INGOLDA [12] pirosiarczan nitroniowy $(\text{NO}_2^+)_2(\text{S}_2\text{O}_7)^{2-}$, przedstawiony na wykre-



Rys. 3. Składy połączeń układu $\text{N}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ wyrażone w procentach molarowych

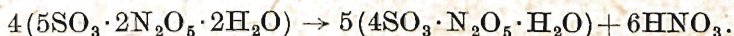
Fig. 3. Compositions of the compounds in the $\text{N}_2\text{O}_5-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system expressed in molar %

sie (rys. 3) jako punkt E. Związek ten występuje pod postacią bezbarwnych kryształów topiących się przy podgrzewaniu w zatopionej rurce w pobliżu temperatury 150° , przy objawach rozkładu. Jego budowa jonowa została zaproponowana przez Millesa w r. 1950, na podstawie określenia widma Ramana. Pod wpływem wody ulega on rozkładowi, przechodząc w kwaśny pirosiarczan nitroniowy (punkt B) $(\text{NO}_2^+)(\text{HS}_2\text{O}_7)^-$ z równoczesnym wydzieleniem kwasu azotowego.

Drugim związkiem tego typu jest $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (odpowiadający $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), który — co prawda — nie został wyodrębniony, ale istnienie jego w stanie ciekłym zostało przyjęte przez ZASŁAWSKIEGO i KLIMOWĄ [20] na podstawie badań wolumetrycznych nad układem $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$. Związkowi temu przypisywana jest budowa $(\text{H}_2\text{NO}_3)^+(\text{HSO}_4)^-$ i nazwa kwaśnego siarczanu nitracydu. Położenie tego związku na wykresie trójkątnym oznaczono punktem F.

Do tej grupy należy też zaliczyć związek $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, któremu na podstawie badań kriometrycznych i spektroskopowych INGOLD [12] przypisuje budowę $(\text{NO}_2)^+(\text{HSO}_4)^-$ i nazwę kwaśnego wodorosiarczanu nitroniowego. Związek ten nie został wyodrębniony w stanie krystalicznym ze względu na nietrwałość w stężonych roztworach i łatwość przechodzenia w kwaśny pirosiarczan nitroniowy $(\text{NO}_2)^+(\text{HS}_2\text{O}_7)^-$ (patrz punkt B) z wydzielaniem HNO_3 . Oznaczono go na wykresie jako punkt G.

Dodé podaje, że przez działanie w niskich temperaturach bezwodnika siarkowego na bezwodny kwas azotowy powstaje połączenie krystaliczne o składzie $2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mało trwałe, dysocjujące łatwo pod wpływem ciepła z wydzielaniem kwasu azotowego i związku $4\text{SO}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (określone przez Ingolda jako $(\text{NO}_2)^+(\text{HS}_2\text{O}_7)^-$):



Dodé zwraca przy tym uwagę na fakt, że związek ten bogaty w SO_3 przeistacza się w inny związek z wydzielaniem kwasu azotowego, a nie bezwodnika siarkowego. W fakcie tym widzi dowód potwierdzający wielkość energii powiązania bezwodnika siarkowego z bezwodnikiem azotowym, świadcząca o trwałości ugrupowania $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SO}_3$ występującego w wspomnianych już związkach (patrz punkt A, B, C).

INGOLD [12] przypuszcza, że opisany wyżej przez Dodégo związek jest raczej mieszaniną składającą się z rozkładającego się wodorosiarczanu nitroniowego i wodoropirosiarczanu nitroniowego. Przypuszczalny związek Dodégo podano na wykresie jako punkt N.

INGOLD [12] w swej pracy o solach nitroniowych podaje nowy związek, w którym stosunek $\text{N}_2\text{O}_5 : \text{SO}_3$ wynosi 1 : 3, nazywa go trójsiarczanem nitroniowym i przypisuje mu wzór $(\text{NO}_2^+)_2(\text{S}_3\text{O}_{10})^{2-}$. Jest to substancja bezbarwna, drobnokrystaliczna, topiąca się w zatopionej rurce poniżej 150°C . Na wykresie (rys. 3) położenie tego związku określa punkt M. W celu uzupełnienia warto wspomnieć, że Dodé [18] na podstawie wyników analizy termicznej notuje istnienie związku $2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 11\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, łatwo dysocjującego jeszcze przed osiągnięciem temperatury topnienia (188°). Związek ten oznaczono jako punkt L (rys. 3).

W tejże samej pracy Dodé zaprzecza możliwości istnienia związku $N_2O_5 \cdot 10SO_3 \cdot 9H_2O$ (punkt K na rys. 3) sygnalizowanego przez CARPENTIERA i LEHRMANA [22].

W końcu wypada wspomnieć o pracy HOLMESA [23], w której autor ustala na drodze analizy termicznej obecność połączenia cząsteczkowego $(H_2SO_4) \cdot HNO_3$, co odpowiada związkowi $N_2O_5 \cdot 10SO_3 \cdot 11H_2O$ oznaczonemu na wykresie (rys. 3) jako punkt H. Poza tą jedyną wzmianką inne prace nie wspominają o istnieniu takiego związku.

Na wykresie (rys. 3) podano także punkt P reprezentujący $N_2O_5 \cdot 8H_2SO_4 \cdot 9H_2O$, odpowiadający mieszaninie $HNO_3 \cdot 4H_2SO_4$, dla której znaleziono maksimum lepkości.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Jak widać z podanego wyżej przeglądu, na obszarze trójkąta $N_2O_5 - SO_3 - H_2O$ stwierdzono obecność kilku związków krystalicznych, jak również stwierdzono możliwość występowania tych i innych związków w stanie ciekłym lub w roztworach.

Największą trwałością odznaczają się związki, w których N_2O_5 i SO_3 występują w stałym stosunku 1 : 4 i 1 : 2. Trwałość ich zależy od wielu czynników, jak temperatura, stosunek cząsteczek H_2O wchodzący w ich skład, a także kwasowość środowiska, w którym się znajdują.

Pod względem budowy jonowej związkom tym przypisywane są dwa typy wzorów: pierwsze — w oparciu o jon nitroniowy — podają je jako związki normalne, wodorosiarczany lub pirosiarczany nitroniowe; drugie — stosowane przez zwolenników teorii Hantzscha — jako siarczany, pirosiarczany nitracynu $(H_2NO_3)^+$ lub hydronitracynu $(H_3NO_3)^{2+}$.

Pod wpływem zmian kwasowości środowiska, pod wpływem zmian stosunku kwasu azotowego do siarkowego związki te lub istniejące jony mogą ulegać przeobrażeniom i przechodzić w nowe związki lub jony.

Jon nitroniowy NO_2^+ wykazuje bardzo silną reaktywność i dążność w kierunku tworzenia związków trwałych przez zniszczenie lub przekształcenie obecnych w układzie anionów; tak np. — wg Ingolda — przejście wodorosiarczanu nitroniowego w kwaśny pirosiarczan nitroniowy, przebiegające wg reakcji



spowodowane jest odciągnięciem przez jon nitroniowy jonu wodorotlenowego i utworzeniem cząsteczki HNO_3 . Dzięki temu nie można otrzymać czystego wodorosiarczanu nitroniowego, który stale zanieczyszczony jest tworzącym się kwaśnym pirosiarczanem.

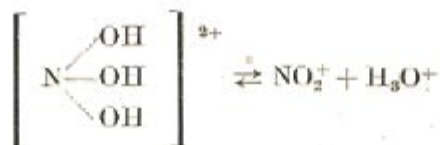
Do rzędu reakcji przebiegających w zależności od charakteru środowiska można też włączyć reakcję charakteryzującą wpływ wody na istniejące związki zjonizowane, np.:



Jakkolwiek Ingold, opierając się na badaniach spektroskopowych, nie potwierdza możliwości występowania jonów nitracydu H_2NO_3^+ i hydronitracydu $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$, to jednak dopuszcza możliwość tworzenia się jonu nitroniowego drogą pośrednią poprzez powstający przejściowo, nietrwały kation $(\text{H}_2\text{NO}_3)^+$.



SWINARSKI i DEMBIŃSKI [7] wysuwają przypuszczenie o możliwości następujących przemian:



przy czym zakładają, że na przesunięciu równowagi wpływają bardzo silnie temperatura i kwasowość środowiska.

Jak widać z powyższego, w obszarze mieszanin trójskładnikowych mogą istnieć związki niezdysonowane, jak też całkowicie lub częściowo zjonizowane, ich jony i produkty reakcji wtórnych pochodzące z wzajemnego oddziaływania poszczególnych elementów układu. Wszystkie te elementy współistnieją w stanie równowagi, a rodzaj ich i ilość uzależnione są od temperatury i aktualnego składu badanej mieszaniny trójskładnikowej. Od ich składu ilościowego i jakościowego uzależnione są pewne własności fizyczne a między innymi i lepkość badanych mieszanin. Wobec tego występujące maksima lepkości nie muszą określać istnienia zdefiniowanego połączenia cząsteczkowego, ale są w badanym układzie wskaźnikiem obecności większej liczby zespołów o bardziej skomplikowanej budowie.

Tak też ujmują to zagadnienie SWINARSKI i współpracownicy [7, 8],

k którzy w pracy nad układem $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$, przeprowadziwszy pomiary lepkości i przewodnictwa, starają się pogodzić sprzeczne dotychczas poglądy Hantzscha i Ingolda na temat jonizacji kwasu azotowego.

Autorzy ci [7, 8] tłumaczą wzrost lepkości w obszarze 10-20% molo-
wych HNO_3 tworzeniem się jonu $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$ lub H_2NO_3^+ , czemu sprzyjają warunki środowiska (zmniejszająca się kwasowość układu wskutek zwiększającego się stosunku $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$). Ponowny spadek lepkości przy zwiększeniu zawartości HNO_3 w układzie $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ tłumaczą stale postępującą przemianą jonu $\text{H}_3\text{NO}_3^{2+}$ na jon H_2NO_3^+ i dalej na jon NO_2^+ , czemu znów sprzyja zmniejszająca się kwasowość środowiska.

Jak wynika z powyższych rozważań, identyfikacja istotnych składników występujących w mieszaninach nitracyjnych nie została jednoznacznie bezpośrednio ustalona. Obecne nasze poglądy opierają się na wnioskach wyprowadzonych z pośrednich obserwacji; tak samo nie została wyjaśniona sprawa, który ze składników obecnych w mieszaninie nitracyjnej jest istotnym czynnikiem, decydującym o zdolności i intensywności nitrowania i estryfikacji. Przypisywanie tych własności jedynie jonowi NO_2^+ jest ostatnio dyskutowane [24, 25].

Badania szeregu własności fizykochemicznych mieszanin nitracyjnych wykazują, że obszar, na którym występują zwiększające się wartości i maksima tych własności, pokrywa się z obszarem wzmożonej intensywności nitrowania i estryfikowania. Do tych własności należą: ciężar właściwy, prężność par HNO_3 , zdolności niekorodowania żelaza i ustalona w niniejszej pracy lepkość mieszanin trójskładnikowych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] N. DUNSTAN, D. WILSON, J. Chem. Soc., **91**, 85 (1907).
- [2] E. C. BINGHAM, S. B. STONE, J. Phys. Chem., **27**, 701 (1923).
- [3] T. R. BUMP, W. L. SIBBIT, J. Ind. Eng. Chem., **47**, 1665 (1955).
- [4] *Справочник сернокислотчика*, 81, 1952. Госхимиздат, Москва.
- [5] Ch. CHENEVEAU, Compt. rend. **155**, 154 (1912).
- [6] A. SWINARSKI, E. KOZŁOWSKA, Roczniki Chem., **33**, 923 (1959).
- [7] A. SWINARSKI, W. DEMBIŃSKI, Roczniki Chem., **30**, 709 (1956).
- [8] A. SWINARSKI, W. PIOTROWSKI, Roczniki Chem., **33**, 275 (1959).
- [9] Н. Н. ЗАСЛАВСКИЙ, Д. КЛИМОВА, Л. ГУСЬКОВА ЖОХ, **22**, 752 (1952).
- [10] F. KREJCI, M. NOVOTNY, I. RUZIČKA, Chemistry a. Industry, 1420 (1957).
- [11] A. PICTET, G. KARL, Compt. rend., **145**, 238 (1907).
- [12] D. R. GODDARD, E. D. HUGHES, C. K. INGOLD, J. Chem. Soc., 2565 (1950).
- [13] R. WEBER, Pogg. Ann., **123**, 223, 337 (1864).
- [14] I. CASTER, O'CALLAGHAN, J. Ind. Eng. Chem., **24**, 1146 (1932).
- [15] А. Г. АМЕЛИН, БОРОДАСТОВА, ЖПХ, **22**, 928 (1949).
- [16] R. WEBER, J. prakt. Chem., **3**, 336 (1871).
- [17] A. HANTZSCH, Ber., **58**, 960 (1925).
- [18] M. DODÉ i R. PASCARD Compt. rend., **229**, 1144 (1949).

- [19] A. HANTZSCH, Z. physik. Chem., **61**, 257 (1907); **62**, 178 (1908); **63**, 204 (1908); **149**, 161 (1930).
- [20] О. КЛИМОВА, Н. ЗАСЛАВСКИЙ, ЖПХ, **22**, 689 (1949).
- [21] M. DODÉ, Compt. rend., **217**, 153 (1943).
- [22] CARPENTIER, LEHRMAN, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., **27**, 35 (1925).
- [23] W. C. HOLMES, Ing. Eng. Chem., **12**, 781 (1920).
- [24] F. D. MILES, *Cellulose Nitrate*, 87, Oliver and Boyd, London-Edinburgh 1955.
- [25] T. URBAŃSKI, J. HACKEL, Tetrahedron, **2**, 300 (1958).