

## ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРОФИЛЬНЫХ КОЛЛОИДОВ

К. Ф. Жигач и П. А. Ребиндер

Для получения воспроизводимых равновесных значений поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных коллоидов необходимо предварительно изучить всю кинетику образования адсорбционного слоя на исследуемой междуфазной границе, так как поверхностное натяжение зависит от времени образования поверхностного (адсорбционного) слоя. Образование же адсорбционного слоя во времени можно считать протекающим по уравнению кинетики мономолекулярной реакции<sup>1</sup>.

Измерения поверхностного натяжения растворов гидрофильных коллоидов проводились неоднократно рядом исследователей<sup>2</sup>.

В нашей лаборатории измерения поверхностного натяжения с учетом кинетики образования поверхностного слоя были проведены А. Таубманом с растворами сапона<sup>3</sup> и Е. Венстром, А. Таубманом и Н. Петровой с растворами мыл<sup>4</sup>.

Рядом авторов подробно исследовалось поверхностное натяжение растворов белков (Иолин<sup>5</sup>, Леконт-дю-Нуи<sup>6</sup>, Джонстон<sup>7</sup>, Аккерман<sup>8</sup> и др.). Однако в большинстве этих работ не обращалось достаточного внимания на необходимость получения истинно равновесных значений поверхностного натяжения и на прослеживание всей кинетики образования слоя: вследствие этого полученные результаты имеют в значительной степени случайный и невоспроизводимый характер.

В настоящей работе измерялось статическое поверхностное натяжение водных растворов ряда гидрофильных коллоидов на границе раствор/воздух (пар) и исследовалась кинетика образования адсорбционного слоя на указанной поверхности раздела фаз.

## Методика измерений

Для определения поверхностного натяжения коллоидных растворов предыдущими исследователями применялись различные методы: метод наибольшего давления пузырьков (Венстром, Таубман, Петрова — в нашей лаборатории, Аккерман и др.), метод отрыва кольца в его неудовлетворительной и, к сожалению, обычной форме прибора Леконта-дю-Нуи, метод взвешивания капель (Иолин) и др. При сравнении различных методов определения поверхностного натяжения мы остановились на методе наибольшего давления пузырьков Симона — Кантора<sup>9</sup> (теория которого подробно разработана Шредингером<sup>10</sup>). Достаточно совершенная конструкция прибора, основанного на этом методе, уже давно выработалась в нашей лаборатории<sup>11</sup>. В этот прибор, при выполнении настоящего исследования, мы внесли некоторые изменения, чтобы иметь возможность увеличивать время образования пузырька и точно его регулировать. Прибор, с которым мы работали, представлен на рис. 1<sup>12</sup>.

В специальную пробирку *A* с боковым ответвлением *B* наливают 3–4 см<sup>3</sup> исследуемого раствора и погружают в него капиллярный кончик *C* пипеточной формы. Кончик вставляется в пробирку при помощи пробки *D*, в которой он устанавливается так, что едва погружается в жидкость. Пробирка помещается в водяной термостат.

Боковое ответвление пробирки *B* соединяется при помощи стеклянного тройника *E* с вертикальным манометром *F*, наполненным толуолом и снабженным миллиметровой зеркальной шкалой, и с системой, создающей в пробирке разрежение. При некотором разрежении в пробирке избыточное внешнее давление будет преодолевать капиллярные силы и образовывать пузырьки газа из капиллярного кончика, погруженного в исследуемую жидкость. Давление, необходимое для про-



скока пузырька воздуха из капиллярного кончика в жидкость, отсчитывается на манометре  $F$ .

Время  $\tau$  от момента проскока одного пузырька до проскока следующего считается временем образования пузырька (временем существования поверхности).

Для того чтобы можно было регулировать скорость создания вакуума, а следовательно, и скорость образования пузырьков, между водоструйным насосом, при помощи которого создается вакуум, и пробиркой  $A$  помещены буферная склянка  $K$  с присоединенным к ней вторым вертикальным манометром  $L$  и два очень тонких капилляра  $M$  разного сопротивления, соединенных с одной стороны через стеклянный тройничок с пробиркой, а с другой — через трехходовой кран  $O$  с буферной склянкой  $K$ .

Необходимое разрежение создается вначале при помощи водоструйного насоса в буферной бутылке  $K$  емкостью 15—25 л, затем выключают насос трехходовым краном  $P$  и разрежение в пробирке создают за счет буферной бутылки.

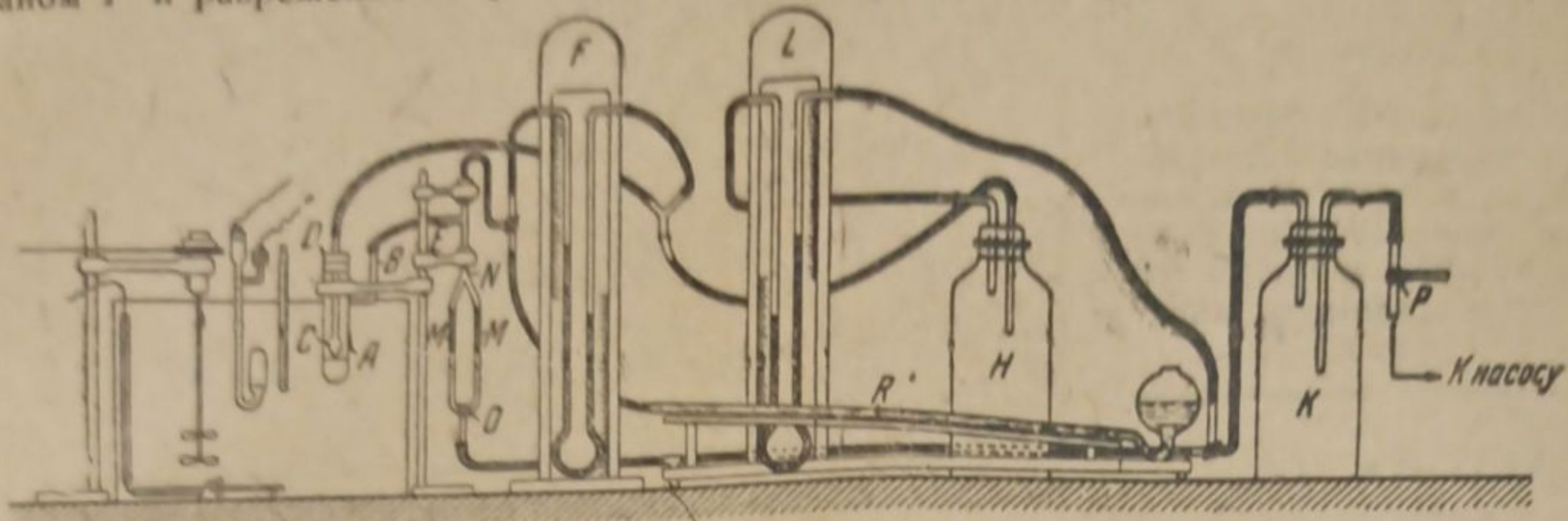


Рис. 1. Прибор для определения поверхностного натяжения коллоидных растворов

Скорость образования пузырьков регулируется при помощи различной величины разрежения в буферной бутылке, отсчитываемого на манометре.

Капиллярное сопротивление подбирается так, чтобы, изменяя величину вакуума в буферной бутылке  $K$  и включая первый капилляр, можно было измерять время образования пузырьков от нескольких секунд до 3—6 мин., а включая вместо первого второй капилляр — изменять время образования пузырьков от 6 до 30—40 мин.

Так как при времени образования пузырька свыше 10 мин. временные изменения давления (движения воздуха в комнате и т. д.) отражаются на скорости образования пузырька, верхнее отверстие капиллярного кончика и вторые колена обоих манометров присоединены ко второй закрытой буферной бутылке  $R$  емкостью 10 л. Таким образом при работе вся система изолирована от атмосферы, и пузырек воздуха образуется из капиллярного кончика под действием максимальной разности давлений в пробирке  $A$  и в буферной бутылке  $R$ , измеряемой манометром  $F$ . Обычный прибор Ребиндера с трудом дает максимальное время образования пузырька 4—5 мин., тогда как при указанных видоизменениях прибора оно легко может быть доведено до 40 мин. Кроме того, такой прибор особенно удобен для изучения кинетики образования поверхностного слоя, ибо, установив связь между степенью разрежения в буферной бутылке  $K$  (т. е. показанием манометра  $L$ ) и скоростью образования пузырьков, можно затем при измерениях поверхностного натяжения сразу установить необходимую скорость образования пузырьков; с помощью этого прибора можно также изучать и кинетику образования поверхностного слоя на границе жидкость — жидкость, отградуировав предварительно наклонный манометр по вертикальному и производя отсчеты по наклонному манометру.

Поверхностное натяжение исследуемой жидкости может быть вычислено по формуле

$$\sigma = \frac{rp}{2} \left[ 1 - \frac{2rd}{3p} - \frac{1r^2d^2}{3p^2} \right], \quad (1)$$

где  $r$  — радиус отверстия капилляра,  $d$  — плотность жидкости,  $p$  — давление, необходимое для образования пузырька газа из капиллярного кончика ( $\text{дин/см}^2$ ). Обычно берут капилляры с диаметром отверстия  $2r = 0,1 - 0,2$  мм, и поэтому всеми членами уравнения после первого можно пренебречь. Вместо измерений радиуса капилляра измеряют обычно давление  $p$ , необходимое для образования пузырька в жидкости с известным поверхностным натяжением (вода при  $20^\circ = 72,75 \text{ эрг/см}^2$ )<sup>13</sup>, а затем повторяют опыт с исследуемой жидкостью.

Тогда по (1)

$$\sigma = \frac{rP}{2} \quad \text{и} \quad \sigma_x = \sigma_0 \frac{P_x}{P_0}, \quad (2)$$

$\sigma_x$  и  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение исследуемой и стандартной жидкости.



## Результаты измерений

а) Гидрозоли желатины. Исследовалось поверхностное натяжение золь пищевой желатины (Золотая марка) при  $20^\circ$  и  $\text{pH} = 6,7 - 6,8$ , причем для каждой концентрации золя исследовалась кинетика образования поверхностного слоя. Во всех случаях растворы желатины готовились следующим образом: навеска желатины набухала в течение часа, после чего желатина растворялась при подогревании раствора до  $40^\circ$  на водяной бане. При исследовании кинетики образования адсорбционного слоя время существования поверхности условно определялось промежутком времени между проскоками двух пузырьков.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1  
Статическое поверхностное натяжение гидрозолей ( $\sigma$ , в  $\text{эрг}/\text{см}^2$ ) желатины концентрации  $C$  ‰ (при  $t=20^\circ$ ) и время его установления  $\tau$  (в минутах)

$C$ ‰	$\sigma$	$\tau$
0	72,75	0
0,10	67,0	10
0,50	64,6	15
0,75	62,6	18
1,0	62,1	20

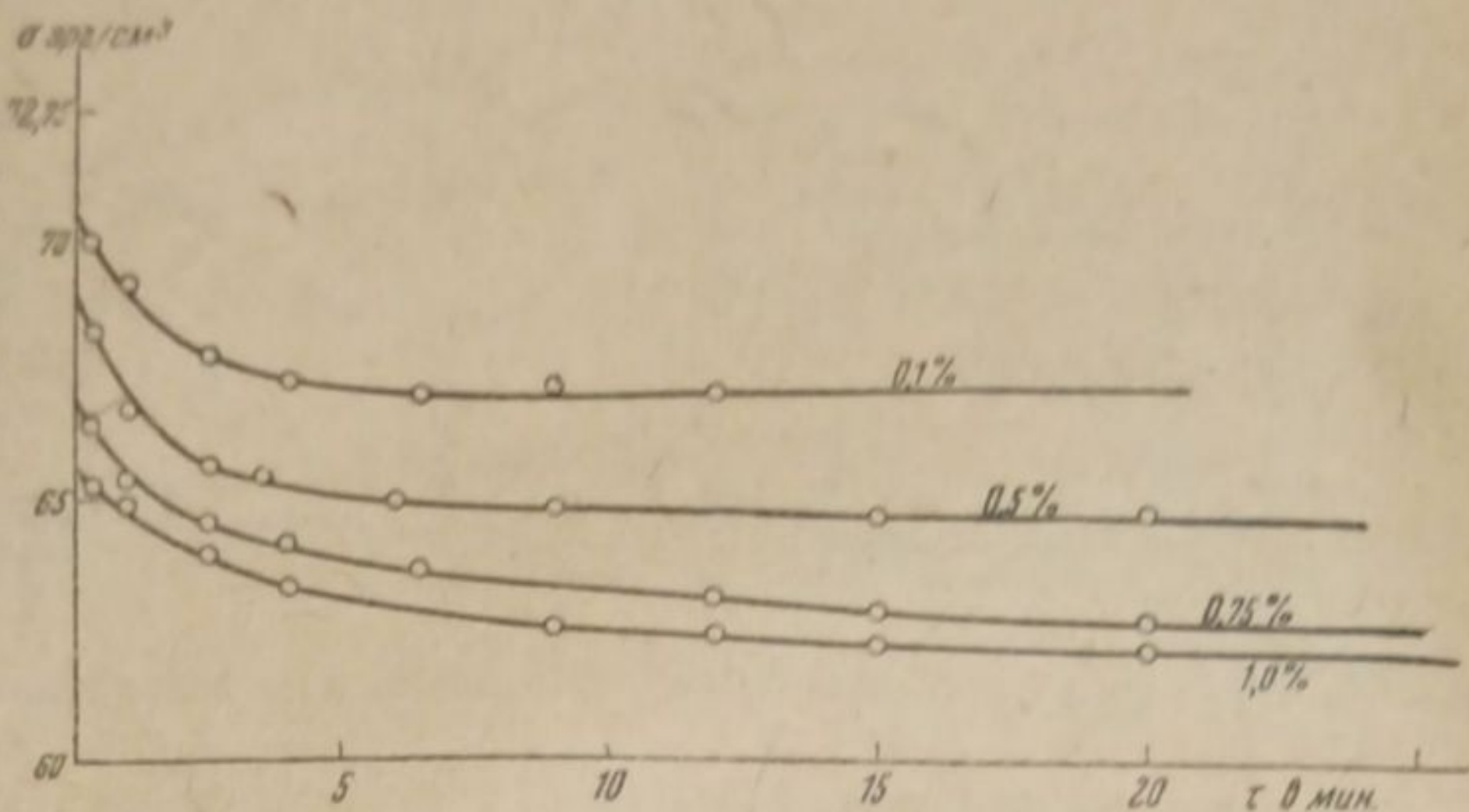


Рис. 2. Кинетика образования поверхностного слоя в золях желатины при  $20^\circ \text{C}$

Из рассмотрения полученных данных мы можем сделать вывод, что время, необходимое для получения статического значения поверхностного натяжения желатины, растет с возрастанием концентрации раствора; это, очевидно, следует объяснить образованием в растворах высокой концентрации структуры из мицелл, затрудняющей диффузию поверхностно-активных составляющих в поверхностный слой. Адсорбционный слой насыщается при концентрации раствора около 0,5‰ (рис. 7). Далее, мы обнаружили, что при старении поверхностное натяжение растворов желатины понижается (табл. 2), хотя и незначительно.

Иолин<sup>5</sup> исследовал изменение поверхностного натяжения растворов желатины при времени существования поверхности от нескольких минут до 24 час. по методу покоящегося пузырька и нашел, что поверхностное натяжение быстро падало в первое время (минуты), а затем медленно уменьшалось в течение остального времени существования поверхности.

Сопоставление данных Иолина с нашими данными показывает, что для достижения статического поверхностного натяжения достаточно 20 мин., и дальнейшее медленное уменьшение поверхностного натяжения у Иолина являлось результатом старения объема золя и его адсорбционного слоя.

Таблица 2

Время от приготовления золя желатины в часах	$\sigma$ статич. в $\text{эрг}/\text{см}^2$ , $t = 20^\circ$		
	0,1‰	0,5‰	1,0‰
1—4	67,0	64,6	62,2
20	66,6	63,5	—
30	66,2	—	61,3
72	65,7	62,4	60,3



б) Гидрозоли альбумина. Исследовались растворы диализованного яичного альбумина при температурах 20, 35 и 50° и pH = 6,6 — 6,7 с подробным исследованием, как и в случае растворов желатины, кинетики образования поверхностного слоя.

Яичный альбумин был приготовлен по методу Зеренсена. Результаты измерений приведены в табл. 3 и на рис. 3 и 4.

Таблица 3

Статическое значение поверхностного натяжения растворов альбумина ( $\sigma_s$  в эрг/см<sup>2</sup>);  $\Delta\sigma$  — разность между поверхностным натяжением чистой воды и статическим поверхностным натяжением данного раствора при той же температуре:  $\Delta\sigma = \sigma_{H_2O} - \sigma_s$ ;  $\tau$  — время, необходимое для установления  $\sigma_s$ , в минутах

C%	t = 20°			t = 35°			t = 50°		
	$\sigma_s$	$\tau$	$\Delta\sigma$	$\sigma_s$	$\tau$	$\Delta\sigma$	$\sigma_s$	$\tau$	$\Delta\sigma$
0	72,75	—	0	70,38	—	0	67,79	—	0
0,001	60,0	30	12,25	56,4	20	13,89	—	—	—
0,005	59,6	30	13,15	—	—	—	49,4	12	18,4
0,010	58,3	30	14,45	53,0	20	17,29	47,0	12	20,8
0,050	54,0	30	18,75	—	—	—	—	—	—
0,10	52,2	30	20,55	51,4	20	18,89	46,7	12	21,1
1,0	52,2	25	20,55	51,4	20	18,89	46,7	12	21,1
2,0	52,2	25	20,55	—	—	—	—	—	—
4,0	52,2	25	20,55	—	—	—	—	—	—

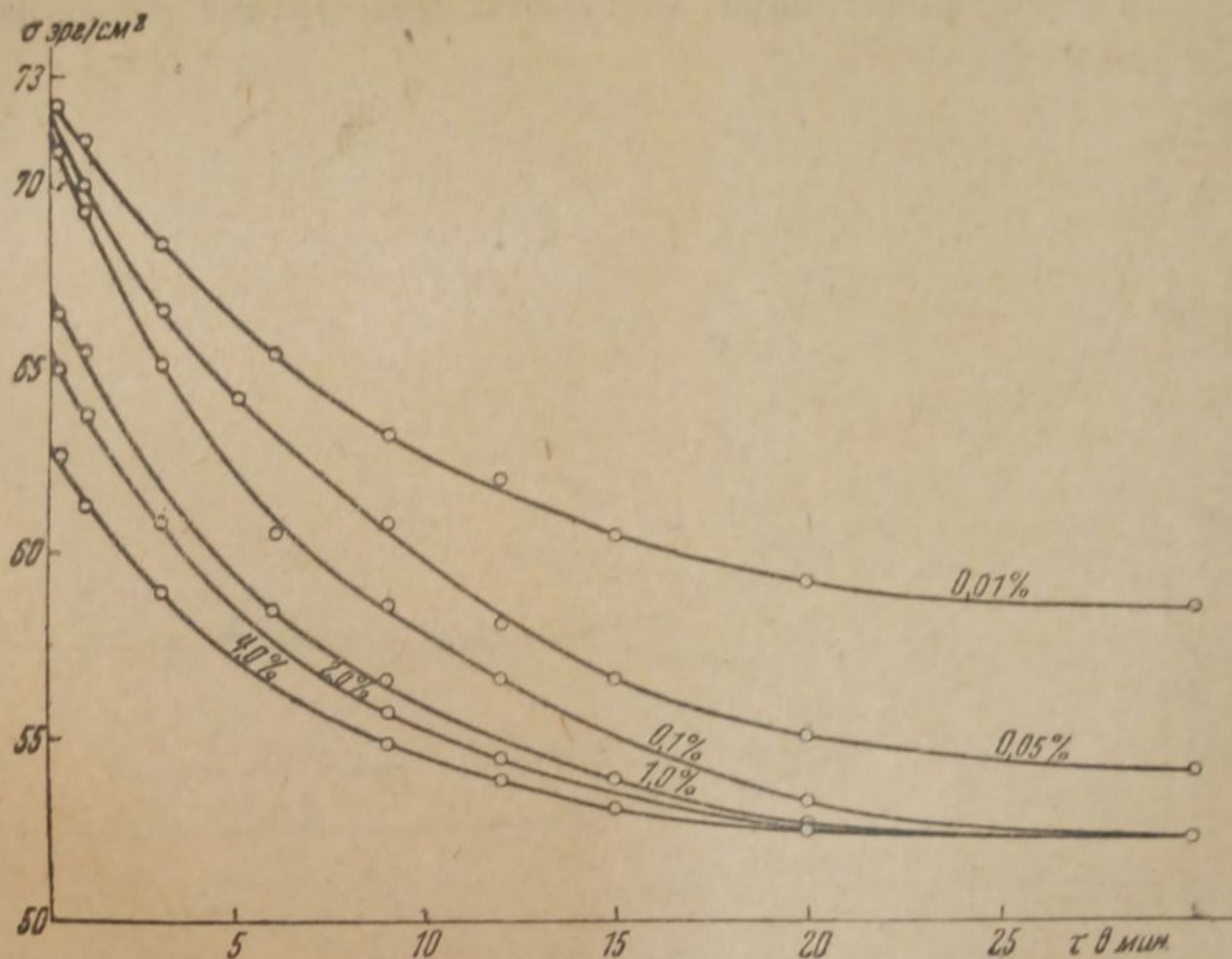


Рис. 3. Кинетика образования поверхностного слоя в растворах альбумина при 20° С

Из приведенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. Для установления статического поверхностного натяжения в растворах альбумина требуется более продолжительное время существования поверхности, чем в растворах желатины. Это время заметно не зависит от концентрации коллоида в разбавленных растворах и в противоположность желатине даже уменьшается при



переходе к большим концентрациям, дающим насыщенный адсорбционный слой.

2. Насыщенный адсорбционный слой альбумина на поверхности раздела раствор/воздух образуется примерно при  $C \leq 0,05\%$  в растворе (рис. 7). Необходимо отметить ошибку Аккермана<sup>8</sup>, измерявшего поверхностное натяжение растворов альбумина, не доходя во времени до равновесных значений, и вполне естественно получившего неправильный результат, что поверхностное натяжение растворов альбумина значительно изменяется и при более высоких концентрациях.

3. Время, необходимое для достижения  $\sigma_3$ , т. е. для образования равновесного адсорбционного слоя, вполне естественно уменьшается с повышением температуры: при  $20^\circ$   $\tau = 30$  мин., при  $35^\circ$   $\tau = 20$  мин., при  $50^\circ$   $\tau = 12$  мин.

4. С повышением температуры несколько повышается и поверхностная активность альбумина, т. е. при одинаковых концентрациях понижение поверхностного натяжения ( $\Delta\sigma_{max}$ ) по сравнению с чистой водой тем больше, чем выше температура.

Было также исследовано влияние термической обработки на поверхностное натяжение растворов альбумина:

а)  $0,1\%$  раствор альбумина нагревался при  $50^\circ$  в течение 8 час., после чего определялось поверхностное натяжение этого раствора при  $20^\circ$ .

б)  $0,1\%$  раствор альбумина нагревался при  $60^\circ$  в течение 4 и 6 час. При этом происходила частичная денатурация (термокоагу-

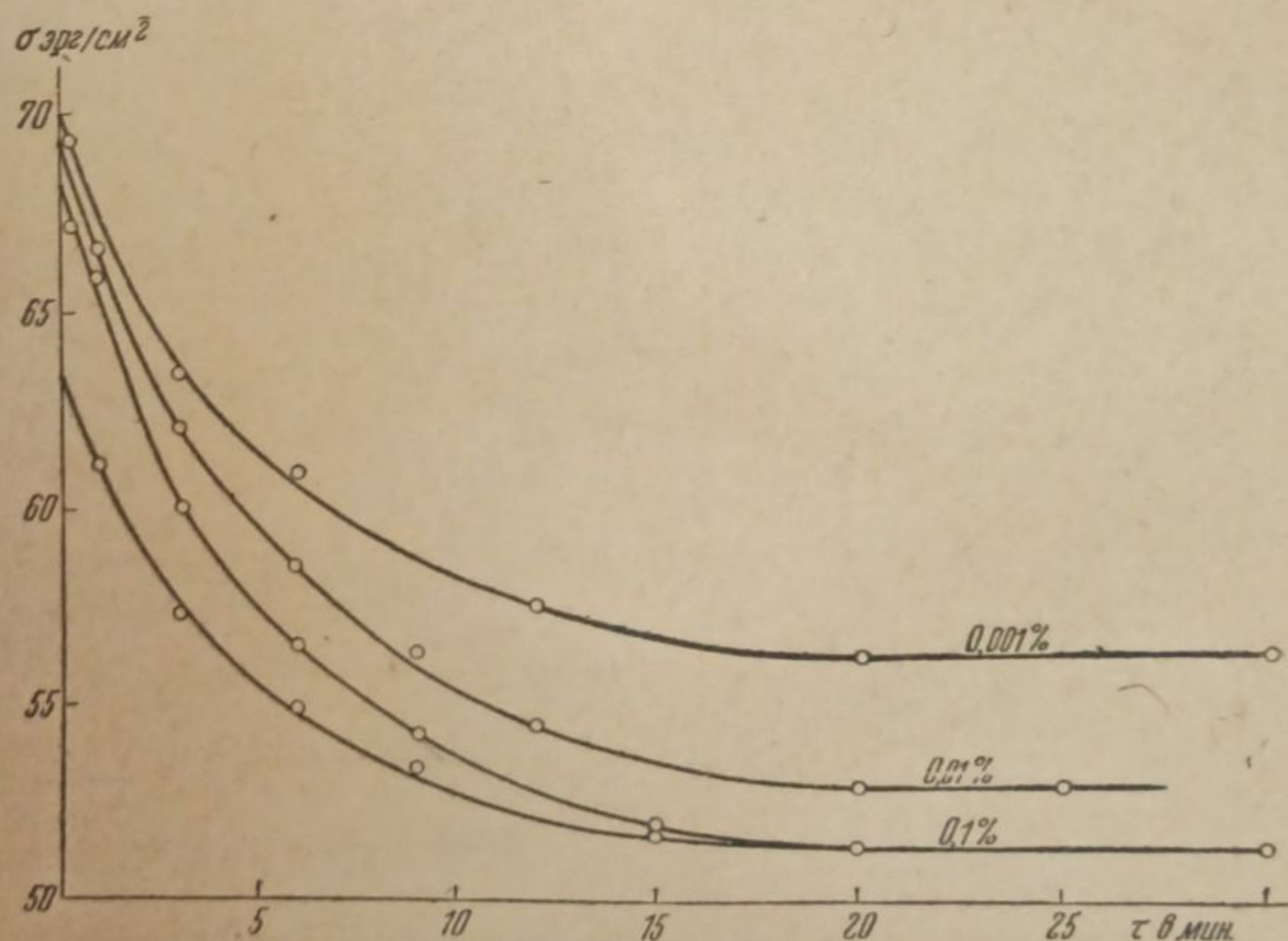


Рис. 4. Кинетика образования поверхностного слоя в растворах альбумина при  $35^\circ$  С

ляция) альбумина. После отфильтровывания осадка в растворе осталось  $\sim 0,05\%$  альбумина. Поверхностное натяжение этого раствора определялось при  $20^\circ$ . Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при нагревании золь альбумина их поверхностное натяжение значительно понижается. Повидимому, это является, в соответствии с работами М. С. Липатова и его сотрудников (Рыжовой), результатом отщепления поверхностно-активных



Таблица 4

Влияние предварительной термической обработки на поверхностное натяжение  $\sigma$  (при  $t = 20^\circ$ ) 0,1% раствора альбумина. Время установления  $\sigma_s$ , статического во всех случаях, около 30 мин.

C % остат. (в растворе) в %	Характер термической обработки	$\sigma_s$ в эрг/см <sup>2</sup>
0,1	Без обработки	52,2
0,1	8 час. при 50°	47,4
0,05	4 часа при 60°	47,5
0,05	6 час. при 60°	48,2
0,05	Без обработки	54,0

более низкоагрегированных фракций альбумина от высокоагрегированных фракций, поверхностно малоактивных; последние при этом денатурируются. Поверхностно-активная часть альбумина в общем является также высокомолекулярной, так как дает время образования статического поверхностного натяжения около 30 мин.

в) Растворы сапони-на. Поверхностная активность сапони-на<sup>14</sup> была подробно исследована А. Б. Таубманом

в нашей лаборатории методом наибольшего давления пузырьков при времени образования пузырька, доходящем до 3 мин.<sup>3</sup>

В этой работе мы вновь вернулись к измерениям поверхностного

Таблица 5

Статическое поверхностное натяжение растворов сапони-на, в эрг/см<sup>2</sup>

C %	$\sigma_s$	$\tau$ в мин.
0	72,75	—
0,05	56,4	15
0,5	45,5	15
1,0	43,7	12—15
1,5	41,8	10
3,0	41,8	10
4,0	41,8	10

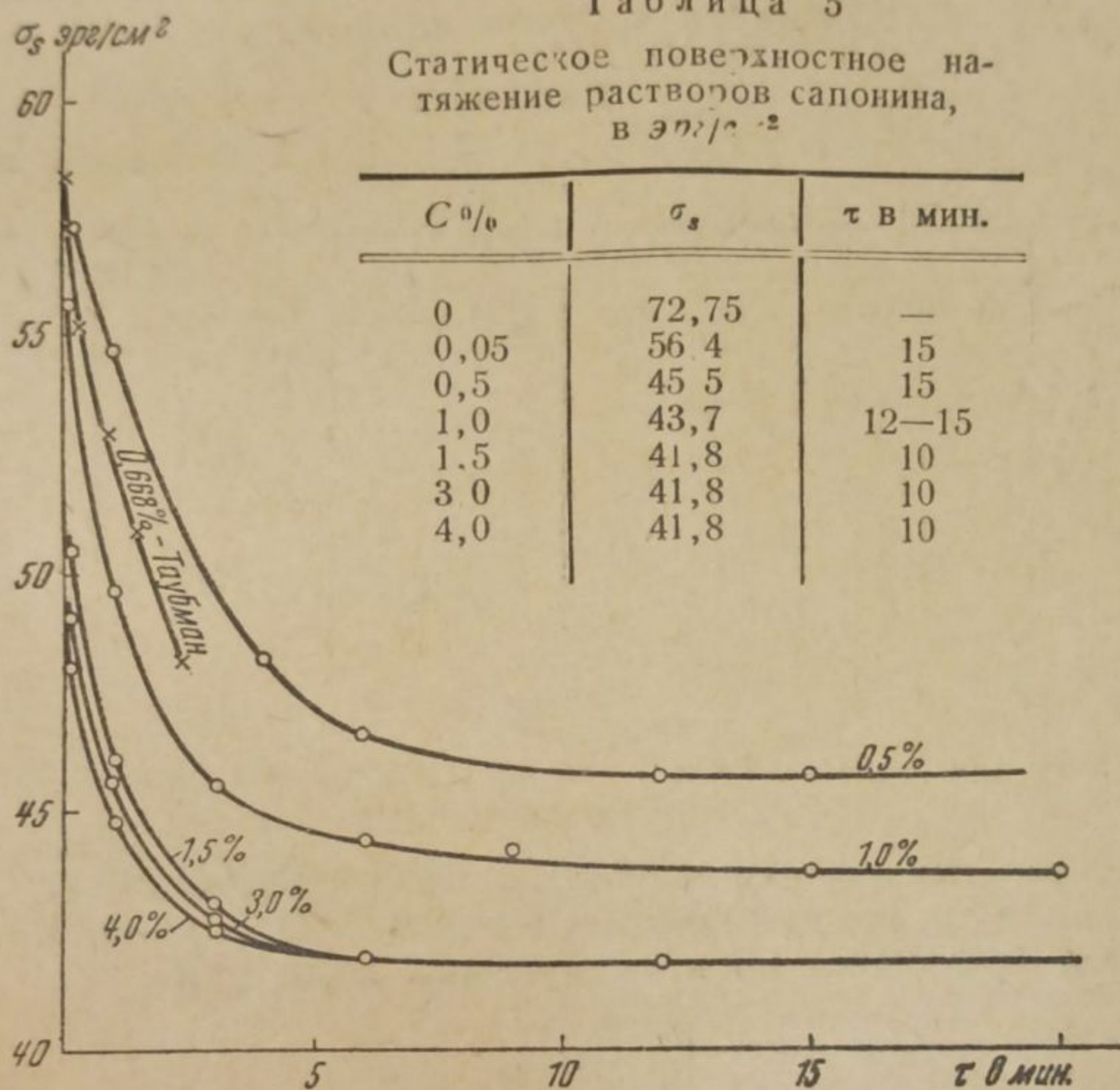


Рис. 5. Кинетика образования поверхностного слоя в растворах сапони-на при 20° С

натяжения растворов сапони-на в связи с тем, что А. Б. Таубманом повидимому, все же не были достигнуты истинно равновесные значения.

Результаты наших измерений поверхностного натяжения растворов сапони-на (от Кальбаума) при 20° приведены в табл. 5 и на рис. 5. Приведены также для сравнения и некоторые данные Таубмана.

Как мы видим, кинетика образования поверхностного слоя для растворов сапони-на в общем аналогична кинетике для альбумина.



Время, необходимое для образования равновесного адсорбционного слоя, в растворах сапонины колеблется от 10 до 15 мин., причем с повышением концентрации сапонины, как и в случае растворов альбумина, это время уменьшается. Адсорбционный слой насыщается при концентрации 0,05% (рис. 7).

г) Растворы траганта. Из поверхностно-активных коллоидов растительного происхождения, кроме сапонины, был исследован также трагант — камедь бассариновой группы (растворимая часть) (табл. 6).

д) Золи агар-агара и крахмала. Растворы этих коллоидов имеют практически то же поверхностное натяжение, что и чистая вода (табл. 7); таким образом крахмал и агар-агар являются поверхностно весьма мало активными веществами, а может быть и вовсе неактивными, так как незначительное понижение  $\sigma$ , по сравнению с чистой водой, объясняется, видимо, ничтожными примесями поверхностно-активных, молекулярно растворимых веществ в сухом коллоиде.

Таблица 6

Поверхностное натяжение растворов траганта в  $\text{эрг/см}^2$ 

$\tau$	$\sigma_s$ при $t = 20^\circ$		
	$C = 0,1\%$	$C = 0,5\%$	$C = 1,0\%$
20 мин.	52,8	51,4	51,4

Таблица 7

Поверхностное натяжение растворов крахмала и агар-агара при  $20^\circ$  в  $\text{эрг/см}^2$ 

$\tau_{\text{мин.}}$	Крахмал			Агар-агар	
	$C = 0,1\%$	$C = 0,5\%$	$C = 1,0\%$	$C = 0,1\%$	$C = 0,25\%$
0,33	71,0	71,4	71,6	72,5	—
1,0	71,0	71,4	71,4	72,3	72,3
3,0	—	71,4	—	—	—
6,0	71,0	—	—	—	—
9,0	71,0	71,4	71,3	72,4	71,5
12	71,0	—	71,5	—	—
30	—	—	—	—	71,5

### Кинетика образования адсорбционного поверхностного слоя

Уравнение для кинетики понижения поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ в дифференциальной форме может быть представлено в следующем виде<sup>1, 3, 4</sup>:

$$-\frac{d\sigma}{d\tau} = K(\sigma_t - \sigma_s), \quad (3)$$

где  $\sigma_t$  — поверхностное натяжение в момент времени  $\tau$ ,  
 $\sigma_s$  — статическое поверхностное натяжение, соответствующее равновесному адсорбционному слою,  
 $K$  — константа скорости образования поверхностного слоя. Интегрируя это уравнение, находим

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\sigma_0 - \sigma_s}{\sigma_\tau - \sigma_s}, \quad (4)$$

или

$$\sigma_\tau = \sigma_s + (\sigma_0 - \sigma_s)e^{-K\tau}, \quad (5)$$



где  $\sigma_0$  — поверхностное натяжение раствора при  $\tau=0$ ; для очень разбавленных растворов  $\sigma_0$  можно принять равным поверхностному натяжению чистой воды.

Уравнение (5) удобно привести к уравнению прямой, что дает возможность графически вычислить значение константы  $K$ :

$$z = z_0 - 0,434 K \tau,$$

где

$$z = \lg(\sigma_\tau - \sigma_s),$$

$$z_0 = \lg(\sigma_0 - \sigma_s).$$

Полученные нами экспериментальные данные действительно удовлетворительно укладываются на прямую. На рис. 6 приводятся для примера данные для альбумина при 20°. Результаты вычислений константы  $K$  приведены в табл. 8 в обратных минутах (мин.<sup>-1</sup>).

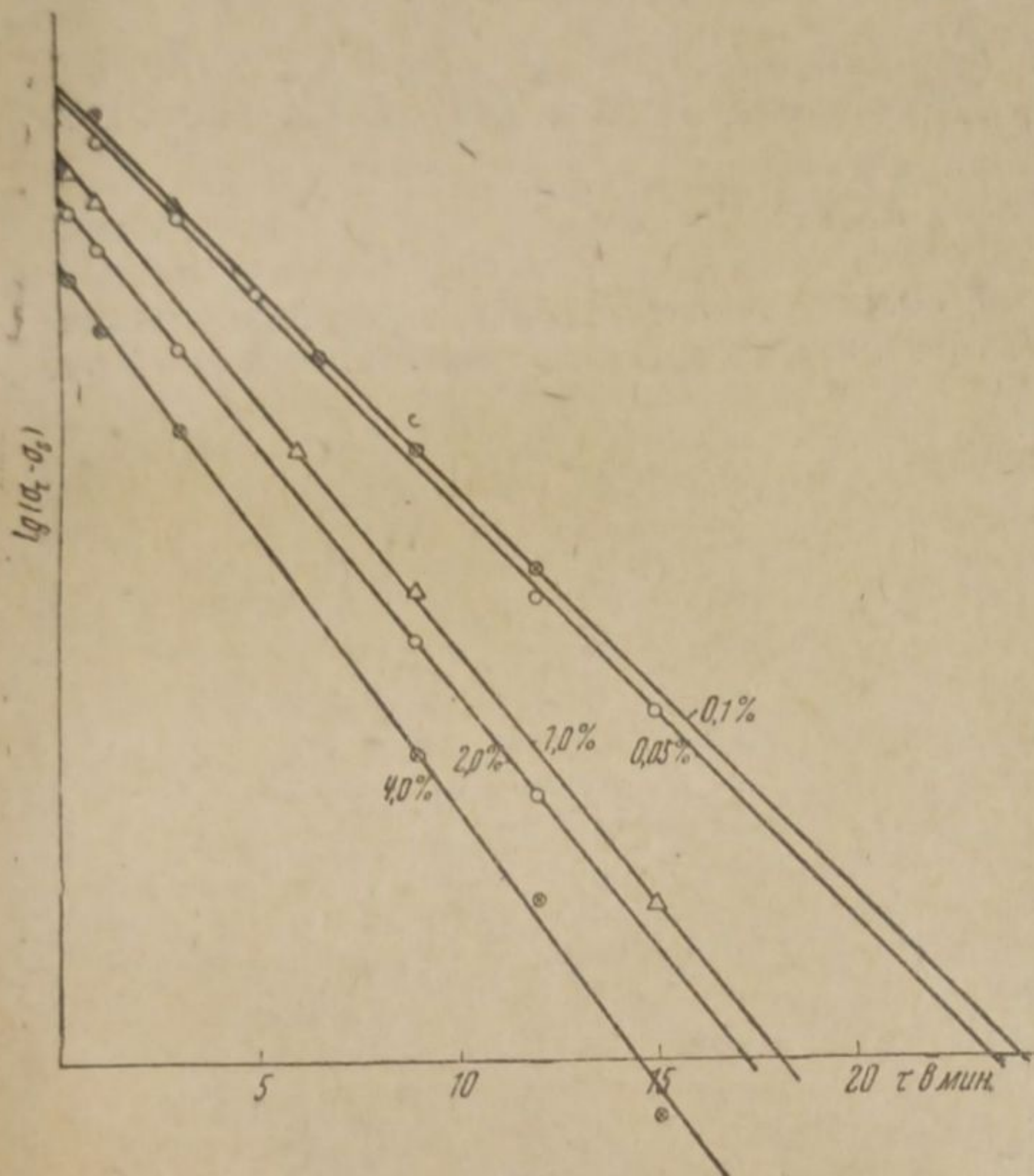


Рис. 6. Кинетика образования поверхностного слоя растворов альбумина при 20° С

Как видно из табл. 8,  $K$  зависит от температуры и от объемной концентрации раствора. Для сапонина и альбумина  $K$  нормально возрастает с повышением концентрации коллоидного раствора вследствие увеличения скорости диффузии с увеличением концентрации. Для растворов же желатины константа скорости образования поверхностного слоя с повышением концентрации раствора падает. Это, повидимому, объясняется возникновением и развитием студнеобразной объемной структуры в золях желатины, затрудняющей

диффузию коллоидных частиц даже невысокой степени агрегации в поверхностный слой.

диффузию коллоидных частиц даже невысокой степени агрегации в поверхностный слой.

Таблица 8

Константы скорости ( $K$ ) образования адсорбционного слоя в мин.<sup>-1</sup>

C %	Желатина (20°)				Сапонин (20°)				
	0,1	0,5	0,75	1,0	0,5	1,0	1,5	4,0	
$K$	0,592	0,327	0,251	0,239	0,424	0,546	0,649	0,827	
C %	Альбумин (20°)					Альбумин (35°)			
	0,05	0,1	1,0	2,0	4,0	0,001	0,01	0,1	1,0
$K$	0,122	0,124	0,151	0,153	0,164	0,194	0,197	0,250	0,25



С повышением температуры  $K$  должно возрастать как вследствие возрастания коэффициента скорости диффузии, так и (в студнеобразующих коллоидах) вследствие разрушения возникающей в растворе структуры.

Некоторыми авторами были предложены другие уравнения для кинетики образования поверхностного слоя<sup>5,6</sup>; однако мы не останавливаемся на них, так как эти уравнения чисто эмпирические, например, уравнение, предлагавшееся Леконт-дю-Нуи:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-kV\tau}$$

### Вычисление концентрации насыщения адсорбционного слоя

Откладывая по оси ординат значения  $\Delta\sigma_s = \sigma_0 - \sigma_s$ , а по оси абсцисс  $\lg c$  и пользуясь уравнением Гиббса для слабых растворов

$$\frac{d\Delta\sigma}{d\lg c} = A\Gamma,$$

где  $\Gamma$  — адсорбция,  $A = RT \cdot 0,4343$ , легко найти графически концентрацию, соответствующую полному насыщению адсорбционного слоя, как абсциссу наибольшего (предельного) значения производной  $\frac{d\Delta\sigma}{d\lg c}$ .

В разведенных молекулярно-дисперсных растворах поверхностно-активных веществ нормальный ход кривых  $\Delta\sigma = f(\lg c)$  соответствует приближению кривой к прямой линии, угловой коэффициент которой равен наибольшему значению  $\frac{d\Delta\sigma}{d\lg c}$ , т. е. определяет  $\Gamma_{\max}$ . В случаях же гидрофильных коллоидных растворов, степень агрегации в которых непрерывно возрастает с увеличением концентрации, кривая  $\Delta\sigma = f(\lg c)$  обнаруживает точку переги-

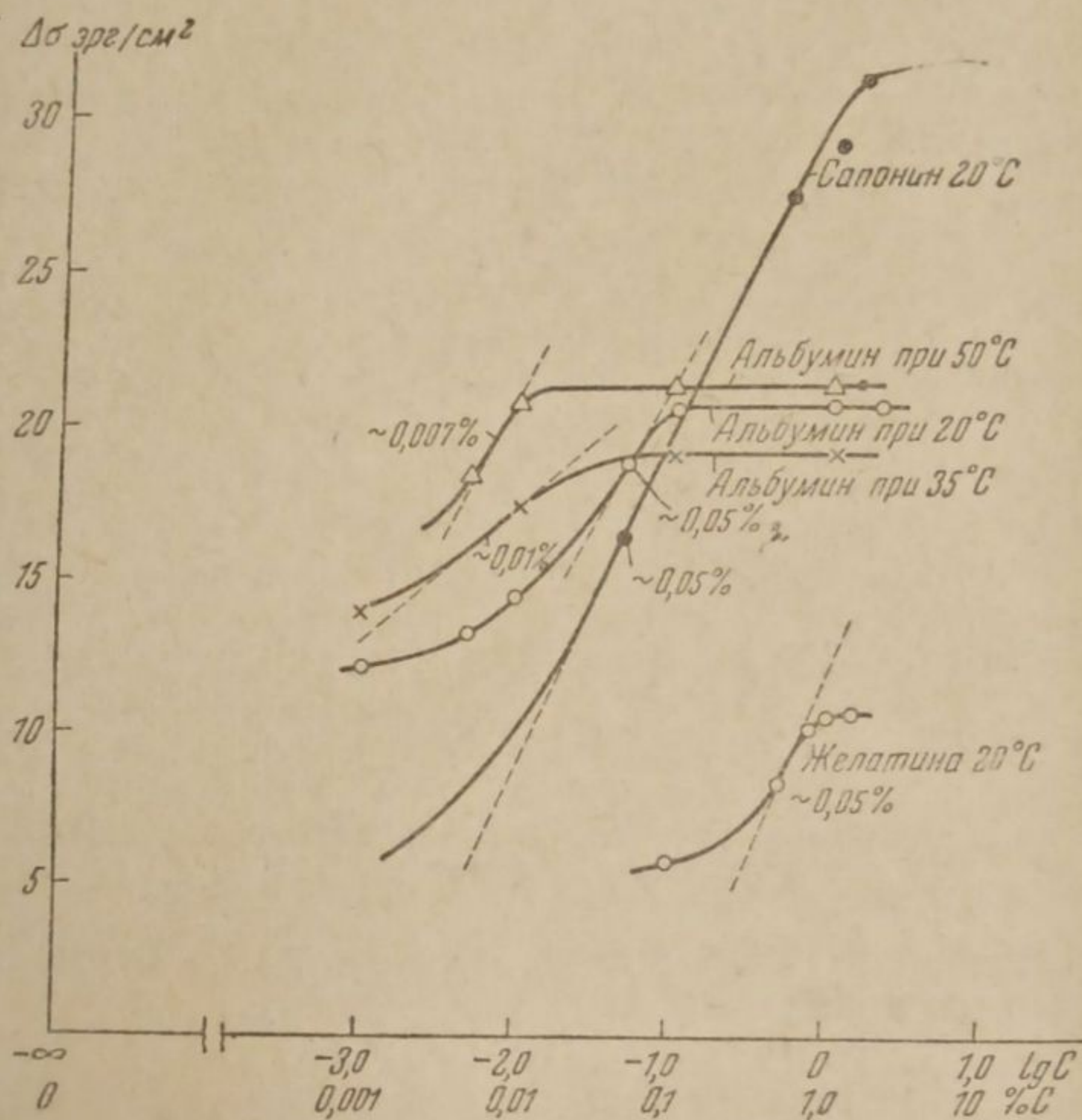


Рис. 7.

ба, соответствующую при этом максимуму  $\frac{d\Delta\sigma}{d\lg c}$ , т. е. насыщению слоя (максимуму  $\Gamma$ ), с дальнейшим падением  $\Gamma$ , т. е. менее резким возрастанием  $\Delta\sigma$  с концентрацией, чем это должно было бы быть для постоянства  $\Gamma$ , что соответствовало бы линейной связи  $\Delta\sigma$  и  $\lg c$  (рис. 7). В некоторых случаях, например для олеата натрия и других мыл в водных растворах, кривая  $\Delta\sigma = f(\lg c)$  после точки



перегиба дает даже максимум  $\Delta\sigma$ , что соответствует дальнейшему возрастанию, а не убыванию поверхностного натяжения с концентрацией.

### З а к л ю ч е н и е

Величина статического поверхностного натяжения водных растворов гидрофильных коллоидов является весьма важной их характеристикой по двум основаниям:

1. Поверхностная активность  $G = -\frac{d\sigma}{dc}$  (или при малых концентрациях  $G = \frac{\Delta\sigma}{c}$ ) вместе с механическими свойствами адсорбционного слоя определяет основные весьма характерные поверхностные свойства гидрофильных коллоидов: их защитное (стабилизирующее) действие, пенистость и пеноустойчивость, эмульгирующую и пептизирующую способность, а также в известной степени клеящее, смазывающее, смачивающее и диспергирующее действие. Эти поверхностные свойства гидрофильных коллоидов связаны с их способностью к образованию коллоидных структур в поверхностных слоях, к поверхностному студнеобразованию, связанному со значительным повышением концентрации вещества в поверхностном слое.

2. Характерные объемные свойства гидрофильных коллоидов также тесно связаны с их поверхностной активностью. На приведенных нами примерах видно, что поверхностно-инактивные (крахмал, агар-агар) или малоактивные коллоиды (желатина) образуют студни уже в небольших концентрациях, тогда как поверхностно-активные коллоиды (альбумин, сапонин, растворимая часть траганта) совсем не образуют студня даже при весьма высоких концентрациях.

Этот общий вывод связан с представлениями о поверхностной активности отдельных структурных элементов (фракций) гидрофильных коллоидов. Обычно наибольшей поверхностной активностью, т. е. наибольшей способностью к адсорбции, обладают наименее агрегированные частицы коллоидов — первичные молекулы. Они обладают, как, например, в случае мыл<sup>15</sup>, наибольшей асимметрией в смысле расположения полярных групп и неполярных частиц. При агрегировании молекул в мицеллы, например, за счет связывания полярных групп во внутреннее гидрофильное ядро повышается симметрия образующейся мицеллы по мере ее укрупнения, следовательно поверхностная активность таких образований резко понижается. С другой стороны, механические свойства поверхностного слоя и студнеобразование в нем будут тем резче выражены, чем больше способность первичных молекул обнаруживать в адсорбционном слое коллоидообразование. Эта способность выражается в объеме переходом более или менее значительной доли молекул в состояние мицелл различной агрегации. Это и лежит в основе общего положения об оптимуме коллоидности, высказанного одним из нас<sup>4</sup> по отношению к моющему, а также эмульгирующему и пенообразующему действиям, определяемым как поверхностной активностью, так и поверхностной вязкостью (прочностью) адсорбционных слоев. Сильно поверхностно-активные, но не коллоидообразующие вещества, так же как и высококоллоидные, а следовательно, не обладающие достаточной поверхностной активностью вещества, проявляют весьма слабое действие такого рода. Оптимум по отношению к этим действиям лежит при некоторой средней промежуточной коллоидности.

Причинами поверхностной инактивности или малой поверхностной активности студнеобразующих гидрофильных коллоидов по сравнению с неспособными к студнеобразованию могут быть:



1. Высокая средняя степень агрегации мицелл уже при малых концентрациях дисперсной фазы, т. е. весьма малое содержание низкоагрегированной, молекулярно-дисперсной фракции.

2. Весьма малая поверхностная активность или полная инактивность самых первичных молекул, образующих мицеллы, вследствие сравнительно симметричного строения из полярных групп, как, например, в случае полисахаридов (крахмал). Повидимому, эти оба фактора обычно действуют одновременно и связаны друг с другом.

По воззрениям, развиваемым С. М. Липатовым и его сотрудниками<sup>18</sup>, растворы гидрофильных коллоидов предельно полидисперсны, т. е. состоят из большого числа фракций различной степени агрегации. По нашим взглядам, низко агрегированные фракции являются наиболее поверхностно-активными, высоко агрегированные — мало поверхностно-активными и должны обладать большей способностью к студнеобразованию, что и подтверждается в действительности работами С. М. Липатова и его сотрудниками. На таких фракциях при изменении степени агрегации также должен наблюдаться оптимум коллоидности по их поверхностному действию (пенообразующей, эмульгирующей и т. д. способностям). Кроме того, низко агрегированные фракции в отношении их действия на гидрофильные коллоиды, например на процессы застудневания, должны оказывать такое же действие, что и добавки обычных молекулярно-растворимых поверхностно-активных веществ. Эти вопросы и составят предмет наших дальнейших исследований.

#### Выводы

1. Разработана методика определения истинно равновесных значений поверхностного натяжения коллоидных растворов и кинетики образования равновесного адсорбционного слоя на границе раствор — воздух по промежуточным кинетическим значениям поверхностного натяжения.

2. Исследована кинетика образования равновесного адсорбционного слоя для растворов желатины, альбумина, сапонины, траганта. Показано, что эта кинетика удовлетворительно описывается уравнением, аналогичным уравнению мономолекулярной реакции. Показано, что константа скорости есть функция не только температуры, но и объемной концентрации коллоида.

3. Измерено истинно равновесное поверхностное натяжение для растворов альбумина, желатины, сапонины, траганта, крахмала и агар-агара.

4. Исследовано влияние термической обработки на поверхностное натяжение раствора альбумина.

5. Указано на связь между поверхностной активностью гидрофильных коллоидов и их объемными свойствами (способностью к застудневанию).

Москва

Коллоидо-электрохимический институт  
Академии Наук СССР  
Отдел физико-химии дисперсных систем

Поступило в редакцию  
21 мая 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ребиндер, ЖРФХО, часть физ., 56, 530, 1924; см. также статью Ребиндера в сборнике «Молекулярные силы и их электрическая природа», под ред. Ильина, М., 1929.
2. Freundlich, Kapillarchemie, II, 292—294, Leipzig, 1932.
3. Таубман, Журнал физич. химии, 1, 563, 1930.
4. Ребиндер, Физико-химия моющего действия, Сборник работ, Л., 1935.



5. Jahnke, *J. phys. Chem.*, 29, 281, 877, 1129, 1925; *J. biol. Chem.*, 84, 543, 1925; 87, 319, 1926.
6. Lecomte-du-Bois, *Surface Equilibria of biological and organic colloids*, 1926.
7. Паули и Ваальс, *Коллоидная химия белковых веществ*, пер. под ред. Ребиндера, т. XVIII, М., 1936.
8. Askermann, *Koll. Z.*, 69, 87, 1934.
9. Savoir, *Wied. Ann. d. Phys.*, 47, 379, 1872.
10. Schrödinger, *Ann. d. Phys.*, 1915.
11. Ребиндер, *журнал экспер. биологии и медицины*, 4, 939, 1927; Ребиндер и Таубман, *Журнал прикл. физики*, 7, 2—3, 1932; Оствальд-Люттер-Друкер, *Физико-химические измерения*, т. 1, пер. с нем. (дополнение Ребиндера, стр. 257), Л., 1935. Rehbinder, *Bioch. Z.*, 181, 19, 1927.
12. Жигач, *Заводская лаборатория*, № 6, 1937.
13. Т. Э. ср. физ. хим. и техн. величины, т. 10, *Поверхностные явления*.
14. *Сапонины как моющие средства*, Сборник работ ВНИЖ под ред. Ломанович, Л., 1936.
15. Ребиндер и Петрова, *Известия Акад. Наук СССР, серия химич.*, вып. 5, 1086—1101, 1937.
16. Липатов и др., *Журнал Кол. химии*, III, вып. 1, стр. 9; вып. 2, стр. 373—735, 1937; *Журнал общ. химии*, III, 685; т. IV, 73 стр.; *Koll. Z.*, 68, 55; 68, 324; 69, 73; 69, 199; 71, 83; 71, 317, 1935; 72, 325, 1935; *Успехи химии*, 4, 933, 1935.



## РАСТВОРЫ ГАЗ — ПАР ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова

Основным препятствием, мешающим термодинамически предсказывать содержание пара растворителя в сжатых газах при равновесии жидкость (твердое тело) — газ, является отсутствие сведений о фугетивности паров в газовой фазе.

Для вычисления фугетивности пара по точному термодинамическому уравнению, выведенному впервые Джиллеспай<sup>1</sup>, требуется такая затрата труда на изучение сжимаемости смесей газ — пар различных составов, что пока более простым является непосредственное определение содержания пара в сжатых газах. Термодинамическое решение этой проблемы станет только тогда практически приемлемым, если для вычисления фугетивности пара в смеси его с газом не потребуется проведения опытов по сжимаемости.

Вычисление фугетивности растворителя в конденсированной фазе обычно не представляет особых затруднений. При небольшой растворимости газа уменьшение фугетивности растворителя вследствие растворения в нем газа может быть учтено по закону Рауля, а увеличение фугетивности растворителя при высоких давлениях — вычислено по уравнению Пойнтинга<sup>2</sup> с применением молярного объема растворителя вместо его парциального молярного объема.

Приравнивание значений фугетивности растворителя в равновесно сосуществующих фазах дает уравнение для нахождения содержания пара растворителя в газовой фазе.

Из предложенных до сих пор методов предсказания поведения газовой смеси по свойствам чистых компонентов — закон Гиббса<sup>3</sup> — Дальтона<sup>4</sup>, правило Льюиса — Рендалла<sup>5</sup>, комбинирование констант в уравнении состояния<sup>6</sup> — ни один не дал удовлетворительных результатов для смесей газ — пар.

Применение закона Гиббса — Дальтона не требует значительной экстраполяции сжимаемости пара в область пересыщения, что является его преимуществом. Но опытная проверка показала, что закон Гиббса — Дальтона для смесей газ — пар дает плохие результаты уже при давлениях порядка нескольких десятков атмосфер<sup>7</sup>. Совершенно опровергающим его оказался тот факт, что объемная концентрация пара в сжатом газе зависит от природы газа даже при низких давлениях порядка одной атмосферы<sup>8</sup>, а не определяется только уравнением Пойнтинга, как это должно было бы быть при справедливости закона Гиббса — Дальтона.

Применение правила Льюиса — Рендалла для вычисления фугетивностей компонентов газовой смеси было рассмотрено Рендаллом и Сосником<sup>9</sup> в их очень интересной и важной работе. Они показали, что для смесей газ — пар вычисление фугетивности пара по правилу Льюиса — Рендалла может производиться только в ограниченном интервале давлений, так как бессмысленно вычислять, например, фугетивность газообразного аммиака при 0° и 1000 ат, если давление насыщенного пара аммиака при этой температуре равно всего лишь 4,24 ат.



Это затруднение можно устранить, если перенести на газовые растворы те выводы, которые получены на основании статистических соображений для растворов кристаллов. Для этих растворов было показано<sup>10</sup>, что образование идеального раствора возможно только в том случае, если компоненты обладают не только одинаковыми молекулярными силовыми полями, но и равными молярными объемами.

Тогда фугетивность пара в его идеальном растворе с газом совпадает с фугетивностью чистого газа при давлении, равном общему давлению в системе.

Эти соображения позволяют вычислять фугетивность пара и применять правило Льюиса — Рендалла при высоких давлениях в виде уравнения

$$N_2 = \frac{f_2}{f_1^0}, \quad (1)$$

где  $N_2$  — молярная доля пара растворителя в газовой фазе,  $f_2$  — фугетивность растворителя, вычисленная по уравнению Пойнтинга с поправкой в случае надобности на растворимость газа, и  $f_1^0$  — фугетивность чистого газа при давлении, равном общему давлению в системе.

Из произведенной нами проверки уравнения (1) мы ограничимся тут только сопоставлением экспериментально определенного Бартлеттом<sup>11</sup> содержания водяного пара в сжатых азоте и водороде при 50° с вычисленным по уравнению (1). Молярные доли водяного пара в газовой фазе были рассчитаны Рендаллом и Сосником<sup>9</sup> на основании данных Бартлетта; им же были вычислены фугетивности воды при давлениях до 1000 ат. Фугетивности азота и водорода взяты нами из работ Деминг и Шуль<sup>12</sup>. Как видно из рис. 1 и 2, уравнение (1) крайне плохо передает опытные данные. Этого, впрочем, и следовало ожидать, так как вряд ли пар и газ могут образовывать идеальный раствор при сильном различии в их молекулярных силовых полях и молярных объемах.

Уравнения состояния при эмпирическом характере их констант воспроизводят зависимость  $P-V-T$  для той области объемов и температур, для которой подобраны значения констант. Значительная экстраполяция приводит к плохим результатам, особенно если она ведется в область пересыщения. Поэтому, если ограничиться общим давлением, меньшим упругости насыщенного пара или в крайнем случае несколько большим, то комбинирование констант в каком-нибудь уравнении состояния — Ван-дер-Ваальса<sup>6a</sup>, Битти—Бриджмена<sup>6b</sup> — может дать более или менее удовлетворительные результаты для раствора газ — пар в зависимости от выбора уравнения состояния.

Уравнение Ван-дер-Ваальса не передает точно зависимости  $P-V-T$  для чистых компонентов и дает лишь приближенные результаты для смесей газ — пар<sup>13-14</sup>.

Ван-Лаар<sup>15</sup> вычислил по уравнению Ван-дер-Ваальса содержание водяного пара в сжатом азоте и получил как будто хорошее совпадение с экспериментальными данными Бартлетта<sup>11</sup>. Это уравнение, если воспользоваться значениями констант, принятыми Ван-Лааром, дает неудовлетворительные результаты для азота (фугетивность азота, вычисленная по уравнению Ван-дер-Ваальса, при 50° и 1000 ат, на 20% меньше истинного значения<sup>12</sup>) и совершенно непригодные для воды (расхождение в десятки раз). Поэтому хорошее совпадение с экспериментальными данными приходится объяснять случайным взаимным погашением ошибок. Проверка, произведенная Ван-Лааром, ограничилась вычислением содержания водяного пара в сжатом



азоте при  $50^\circ$  и одном только давлении в  $1000 \text{ ат}$ . Впрочем, одно допущение Ван-Лаара делает дальнейшую проверку излишней. Он принял, что при  $1000 \text{ ат}$  парциальный молярный объем водяного пара в смеси его с азотом равен молярному объему чистого азота. Если это допущение сохранить и при других давлениях, то оно

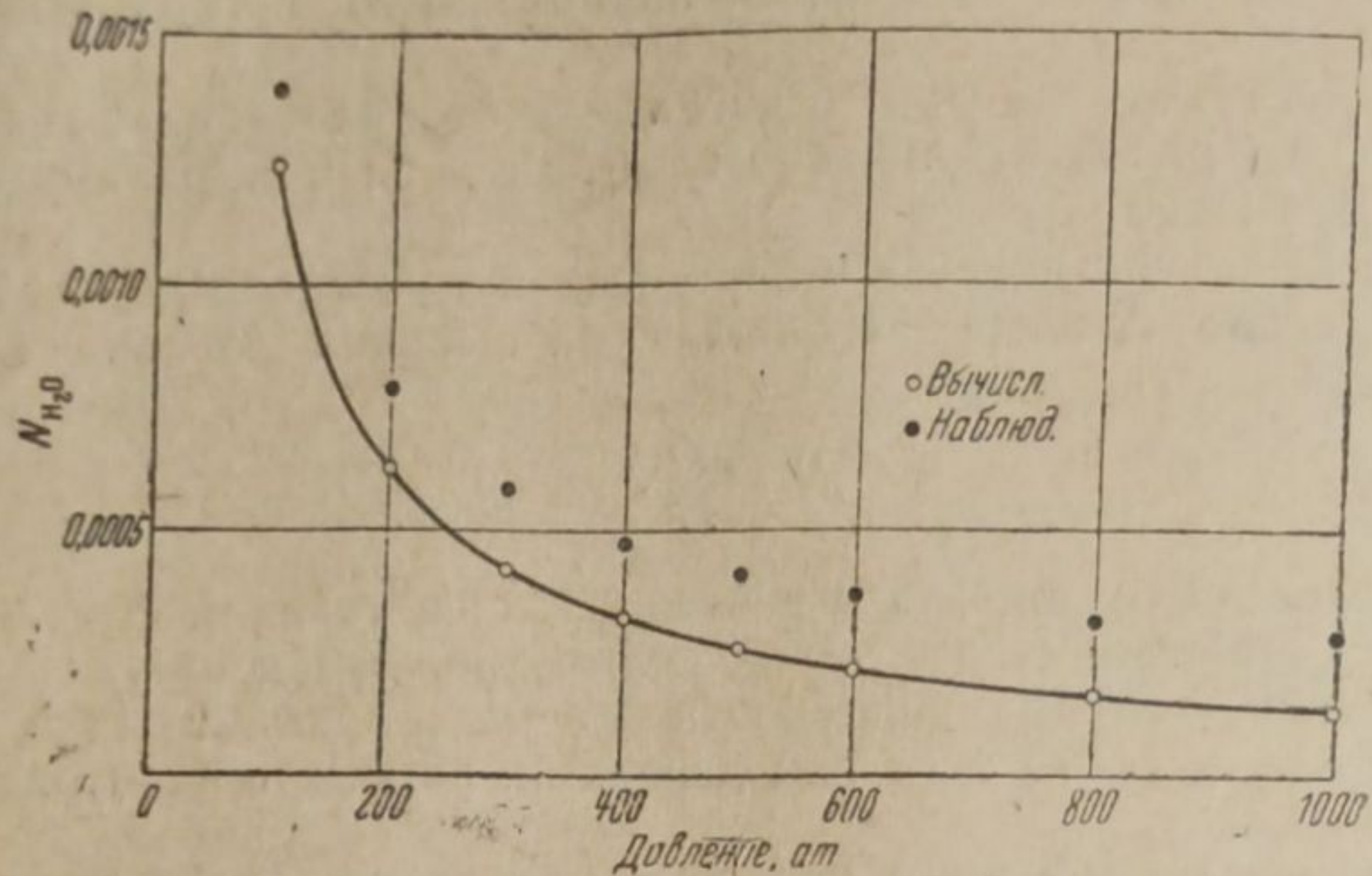


Рис. 1. Содержание водяного пара в водороде (проверка уравнения 1)

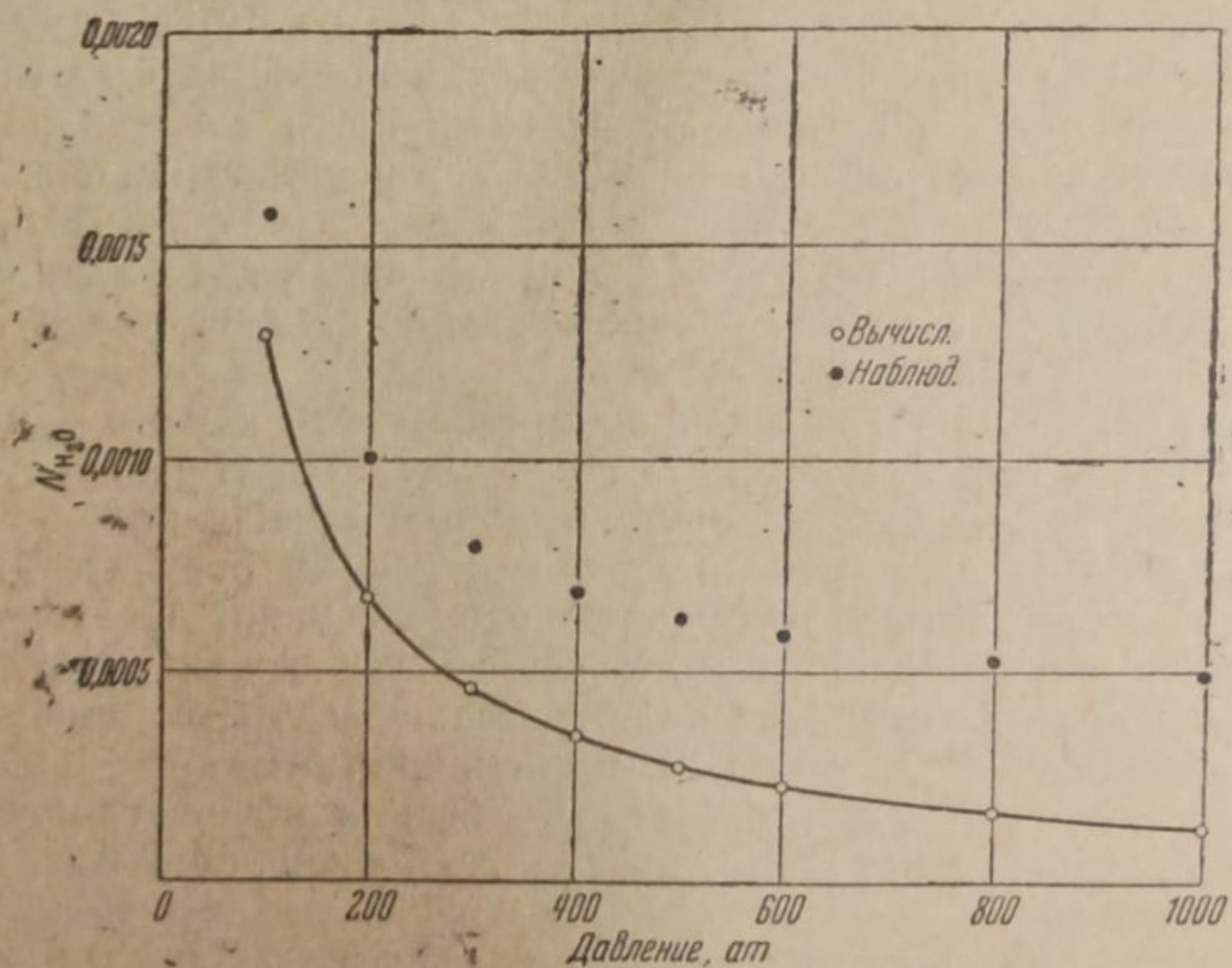


Рис. 2. Содержание водяного пара в азоте (проверка уравнения 1)

означало бы, что смесь азот—водяной пар является идеальным раствором и фугетивность водяного пара в сжатом азоте равняется фугетивности чистого азота. Тогда отпадает нужда в уравнении состояния и можно вычислить содержание водяного пара по уравнению (1) (рис. 1).

Другие, более точные уравнения состояния дают, естественно, лучшие результаты<sup>16</sup>. Но для высоких давлений порядка сотен атмосфер их применимость еще нужно доказать.

Затруднения в подборе констант для насыщенного пара можно было бы попытаться обойти, изучив при высоких давлениях пове-



ление смеси пара с одним каким-нибудь газом и использовавшись затем найденными для пара значениями констант для случая его смесей с другими газами<sup>8</sup>.

Отсутствие теоретического метода заставило Ренялла и Сюника<sup>9</sup> ограничиться систематизацией опытного материала, позволившей производить грубую оценку содержания паров при других еще не изученных температурах и смесях. Но со времени появления их работы опубликованы новые экспериментальные данные, теория газовых растворов продолжала развиваться, и следует попытаться несколько продвинуть вперед эту интересную и важную проблему.

### Правильные растворы газ — пар

При постоянном общем объеме и равных молярных объемах не происходит изменения энтропии при переходе небольшого количества компонента из его идеального газового раствора в правильный раствор того же состава<sup>17, 18, 19</sup>. Дополнив это определение допущением, что образование идеального газового раствора возможно только в том случае, когда компоненты обладают равными молярными объемами, удается для правильного газового раствора вывести уравнение состояния<sup>19</sup>

$$p = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 + f(v, N_2), \quad (2)$$

где общее давление  $p$  и давления чистых компонентов  $p_1^0$  и  $p_2^0$  взяты при одном и том же молярном объеме  $v$ ;  $f(v, N_2)$  является функцией объема и состава, но не температуры;  $N_1$  и  $N_2$  — молярные доли компонентов.

Применение уравнения (2) для случая растворов газ — пар наталкивается на уже упомянутое затруднение — невозможность сильно экстраполировать сжимаемость пара в область пересыщения.

Подобно тому, как в случае идеальных газовых растворов удалось устранить это препятствие, так и здесь можно установить, какими свойствами должны обладать чистые компоненты для образования правильного раствора.

Для правильного газового раствора было выведено уравнение<sup>19</sup>

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \bar{v}_{1, \text{рег}} \left( \frac{\partial p_{\text{рег}}}{\partial v} \right)_{T, N_1} \right]_{v, N_1} = \frac{\partial}{\partial T} \left[ v \left( \frac{\partial p_1^0}{\partial v} \right)_{T, N_1} \right]_{v, N_1}, \quad (3)$$

где  $p_{\text{рег}}$  — общее давление правильного газового раствора и  $p_1^0$  — давление чистого компонента 1 взяты при одном и том же молярном объеме  $v$ , совпадающем на основании вышесказанного с молярным объемом чистого первого компонента;  $\bar{v}_{1, \text{рег}}$  — парциальный молярный объем первого компонента в правильном газовом растворе.

Интегрирование уравнения (3) по температуре при постоянном объеме дает

$$\bar{v}_{1, \text{рег}} \left( \frac{\partial p_{\text{рег}}}{\partial v} \right)_{T, N_1} = v \left( \frac{\partial p_1^0}{\partial v} \right)_T + \varphi_1(v, N_2), \quad (4)$$

где  $\varphi_1$  — функция объема и состава, но не температуры.

Аналогично для второго компонента

$$\bar{v}_{2, \text{рег}} \left( \frac{\partial p_{\text{рег}}}{\partial v} \right)_{T, N_1} = v \left( \frac{\partial p_2^0}{\partial v} \right)_T + \varphi_2(v, N_2). \quad (4a)$$

Для парциальных молярных объемов компонентов можно написать общие уравнения, не зависящие от вида уравнения состояния<sup>21</sup>,

$$\bar{v}_{1, \text{рег}} = v + N_2 \left( \frac{\partial p_{\text{рег}}}{\partial N_2} \right)_{v, T} \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial p_{\text{рег}}} \right)_{T, N_1}, \quad (5)$$

$$\bar{v}_{2, \text{рег}} = v - N_1 \left( \frac{\partial p_{\text{рег}}}{\partial N_2} \right)_{v, T} \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial p_{\text{рег}}} \right)_{T, N_1}. \quad (5a)$$



Исключая  $\bar{v}_{1, \text{reg}}$  из уравнений (4) и (4a) и  $\bar{v}_{2, \text{reg}}$  из уравнений (5) и (5a), получаем

$$v \left( \frac{\partial n_{\text{reg}}}{\partial v} \right)_{T, N_1} + N_2 \left( \frac{\partial n_{\text{reg}}}{\partial N_2} \right)_{T, v} = v \left( \frac{\partial r_1^0}{\partial v} \right)_T + \varphi_1(v, N_2), \quad (6)$$

$$v \left( \frac{\partial n_{\text{reg}}}{\partial v} \right)_{T, N_1} - N_1 \left( \frac{\partial n_{\text{reg}}}{\partial N_2} \right)_{v, T} = v \left( \frac{\partial r_2^0}{\partial v} \right)_T + \varphi_2(v, N_2). \quad (6a)$$

Вычтем из уравнения (6) уравнение (6a)

$$\left( \frac{\partial p_{\text{reg}}}{\partial N_2} \right)_{v, T} = v \left( \frac{\partial r_1^0}{\partial v} \right)_T - v \left( \frac{\partial r_2^0}{\partial v} \right)_T + \varphi_1(v, N_2) - \varphi_2(v, N_2). \quad (7)$$

На основании уравнения (2)

$$\left( \frac{\partial n_{\text{reg}}}{\partial N_2} \right)_{v, T} = n_2^0 - r_1^0 + \left[ \frac{\partial f(v, N_2)}{\partial N_2} \right]_{v, T}. \quad (8)$$

Комбинируя этот результат с уравнением (7), получаем

$$p_1^0 + v \left( \frac{\partial r_1^0}{\partial v} \right)_T = p_2^0 + v \left( \frac{\partial r_2^0}{\partial v} \right)_T + \Phi(v). \quad (9)$$

Функция  $\Phi$  зависит только от объема, но не от состава, так как в уравнении (9) фигурируют величины, относящиеся исключительно к чистым компонентам.

Интегрирование уравнения (9) по объему при постоянной температуре дает

$$p_1^0 v = p_2^0 v + \Psi(v) + F(T). \quad (10)$$

Так как при  $v \rightarrow \infty$   $p_1^0 v = p_2^0 v = RT$ , то  $\bar{F}(T) = 0$ , и окончательно

$$p_1^0 - p_2^0 = \varphi(v). \quad (11)$$

Следовательно, только газы с параллельными изотермиками могут образовать правильный раствор.

Для газовых растворов, подчиняющихся правилу Бартлетта<sup>20</sup>, т. е. уравнению (2) без члена  $f(v, N_2)$ , было выведено выражение для фугетивности компонента в смеси<sup>21</sup>

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln f_2^0 + N_1 (p_1^0 - p_2^0) v, \quad (12)$$

где  $f_2$  — фугетивность компонента в смеси,  $f_2^0$  — фугетивность чистого компонента и  $p_1^0$  и  $p_2^0$  — давления чистых компонентов, все взяты при одном и том же молярном объеме  $v$ .

Для правильных растворов уравнение (12), понятно, должно быть дополнено функцией, зависящей только от объема и состава

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln f_2^0 + N_1 (p_1^0 - p_2^0) v + \psi(v, N_2). \quad (13)$$

Написав выражение для фугетивности чистого компонента<sup>21</sup>

$$RT \ln f_2^0 = RT \ln RT - RT \ln v + p_2^0 v - RT \int_{\infty}^v (p_2^0 - p_{\text{ид}}) dv$$

и воспользовавшись уравнением (11), получаем

$$RT \ln f_2^0 = RT \ln f_1^0 + \varphi(v), \quad (14)$$

где  $f_2^0$  и  $f_1^0$  относятся, конечно, к одному и тому же молярному объему  $v$ .

Вместо уравнения (12) мы можем теперь написать

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln f_1^0 + \psi(v, N_2). \quad (15)$$



Уравнение (15) очень удобно для вычисления фугетивности пара в его правильном растворе с газом, так как для пользования этим уравнением нет необходимости знать сжимаемость пара.

При малой молярной доле пара в сжатом газе (весьма распространенный случай) раствор газ—пар можно рассматривать как бесконечно разбавленный, и

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \frac{f_2}{N_2} = K_2, \quad (16)$$

где  $K_2$  — коэффициент Генри для пара в газовой фазе<sup>22</sup>. Так как объем смеси газ—пар совпадает в этом случае с объемом чистого газа  $v_1^0$ , то уравнение (15) примет вид

$$RT \ln \frac{K_2}{f_1^0} = \psi(v_1^0). \quad (17)$$

В уравнении (17) функция  $\psi$  не зависит от состава, так как  $K_2$  в бесконечно разбавленном растворе является постоянной величиной (при постоянных температуре и давлении).

Уравнение (17) особенно пригодно для практического применения, так как объемы смесей газ—пар при высоких давлениях крайне мало изучены.

Для растворов кристаллов было показано<sup>10</sup>, что хотя одно различие в молярных объемах компонентов вызывает отклонение от закона Рауля даже при равных молекулярных силовых полях, тем не менее это отступление от идеальности бывает часто небольшим. Можно ожидать — и опыт это подтверждает<sup>23</sup>, — что для газовых растворов уравнение (11) и вытекающие из него уравнения (15) и (17) соблюдаются и при не строго параллельных изометриках.

Основной предпосылкой теории правильных растворов является допущение, что правильные растворы обладают тем же самым беспорядочным распределением молекул, что и идеальные, для чего, как правило, молекулы должны быть лишены дипольных моментов<sup>17 18</sup>.

Изученная Брауне и Штрасманном<sup>14</sup> система углекислый газ — иод отвечает этим требованиям. Вследствие малой концентрации иода в газовой фазе проверка была произведена по уравнению (17).

Брауне и Штрасманн определили содержание иода в углекислом газе при температурах от 33,6 до 98,5° и давлениях, не превосходящих 55 ат, и вычислили по уравнению Пойнтинга фугетивность твердого иода, которая, конечно, совпадает с фугетивностью паров иода в газовой фазе. Этих данных достаточно для вычисления  $K_2$ , коэффициента Генри для иода в его растворе в углекислом газе. Фугетивности углекислого газа были нами взяты из работы Зельвенского<sup>24</sup>, а объемы углекислого газа приведены в работе Брауне и Штрасманна.

Уравнение (17) требует, чтобы при равных объемах были равны также и  $T \lg \frac{K_2}{f_1^0}$ . Для проверки мы нанесли на график  $T \lg \frac{K_2}{f_1^0}$  против  $\frac{1}{v_1^0}$ , и, как видно из рис. 3, с погрешностью, не превышающей в худшем случае 5%, точки (за исключением четырех) легли на общую кривую.

Для сравнения приводим график, составленный по Рендаллу и Соснику<sup>9</sup>, где  $\lg \frac{K_2}{p}$  отложен против давления (Рендалл и Сосник откладывали  $\frac{K_2}{p}$  против давления, но для лучшего сопоставления с рис. 3 мы предпочли полулогарифмический график). Рис. 4 показывает, как сильно рассеиваются при таком построении изотермы.



Уравнение (15) очень удобно для вычисления фугетивности пара в его правильном растворе с газом, так как для пользования этим уравнением нет необходимости знать сжимаемость пара.

При малой молярной доле пара в сжатом газе (весьма распространенный случай) раствор газ—пар можно рассматривать как бесконечно разбавленный, и

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \frac{f_2}{N_2} = K_2, \quad (16)$$

где  $K_2$  — коэффициент Генри для пара в газовой фазе<sup>22</sup>.

Так как объем смеси газ—пар совпадает в этом случае с объемом чистого газа  $v_1^0$ , то уравнение (15) примет вид

$$RT \ln \frac{K_2}{f_1^0} = \psi(v_1^0). \quad (17)$$

В уравнении (17) функция  $\psi$  не зависит от состава, так как  $K_2$  в бесконечно разбавленном растворе является постоянной величиной (при постоянных температуре и давлении).

Уравнение (17) особенно пригодно для практического применения, так как объемы смесей газ—пар при высоких давлениях крайне мало изучены.

Для растворов кристаллов было показано<sup>10</sup>, что хотя одно различие в молярных объемах компонентов вызывает отклонение от закона Рауля даже при равных молекулярных силовых полях, тем не менее это отступление от идеальности бывает часто небольшим. Можно ожидать — и опыт это подтверждает<sup>23</sup>, — что для газовых растворов уравнение (11) и вытекающие из него уравнения (15) и (17) соблюдаются и при не строго параллельных изометриках.

Основной предпосылкой теории правильных растворов является допущение, что правильные растворы обладают тем же самым беспорядочным распределением молекул, что и идеальные, для чего, как правило, молекулы должны быть лишены дипольных моментов<sup>17 18</sup>.

Изученная Брауне и Штрасманном<sup>14</sup> система углекислый газ — иод отвечает этим требованиям. Вследствие малой концентрации иода в газовой фазе проверка была произведена по уравнению (17).

Брауне и Штрасманн определили содержание иода в углекислом газе при температурах от 33,6 до 98,5° и давлениях, не превосходящих 55 ат, и вычислили по уравнению Пойнтинга фугетивность твердого иода, которая, конечно, совпадает с фугетивностью паров иода в газовой фазе. Этих данных достаточно для вычисления  $K_2$ , коэффициента Генри для иода в его растворе в углекислом газе. Фугетивности углекислого газа были нами взяты из работы Зельвенского<sup>24</sup>, а объемы углекислого газа приведены в работе Брауне и Штрасманна.

Уравнение (17) требует, чтобы при равных объемах были равны также и  $T \lg \frac{K_2}{f_1^0}$ . Для проверки мы нанесли на график  $T \lg \frac{K_2}{f_1^0}$  против  $\frac{1}{v_1^0}$ , и, как видно из рис. 3, с погрешностью, не превышающей в худшем случае 5%, точки (за исключением четырех) легли на общую кривую.

Для сравнения приводим график, составленный по Рендаллу и Соснику<sup>9</sup>, где  $\lg \frac{K_2}{p}$  отложен против давления (Рендалл и Сосник откладывали  $\frac{K_2}{p}$  против давления, но для лучшего сопоставления с рис. 3 мы предпочли полулогарифмический график). Рис. 4 показывает, как сильно рассеиваются при таком построении изотермы.



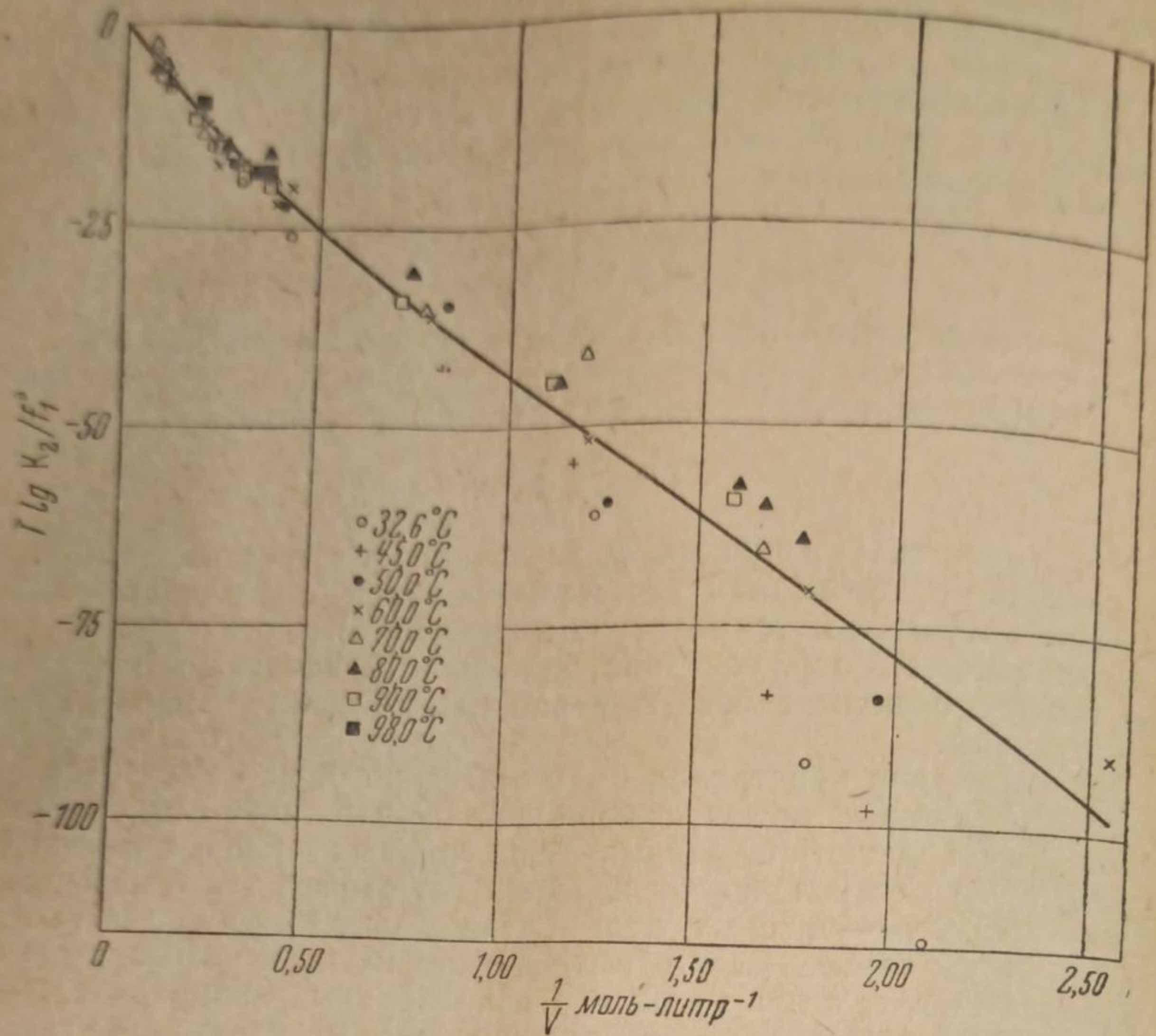


Рис. 3. Содержание иода в углекислом газе (проверка уравнения 17)

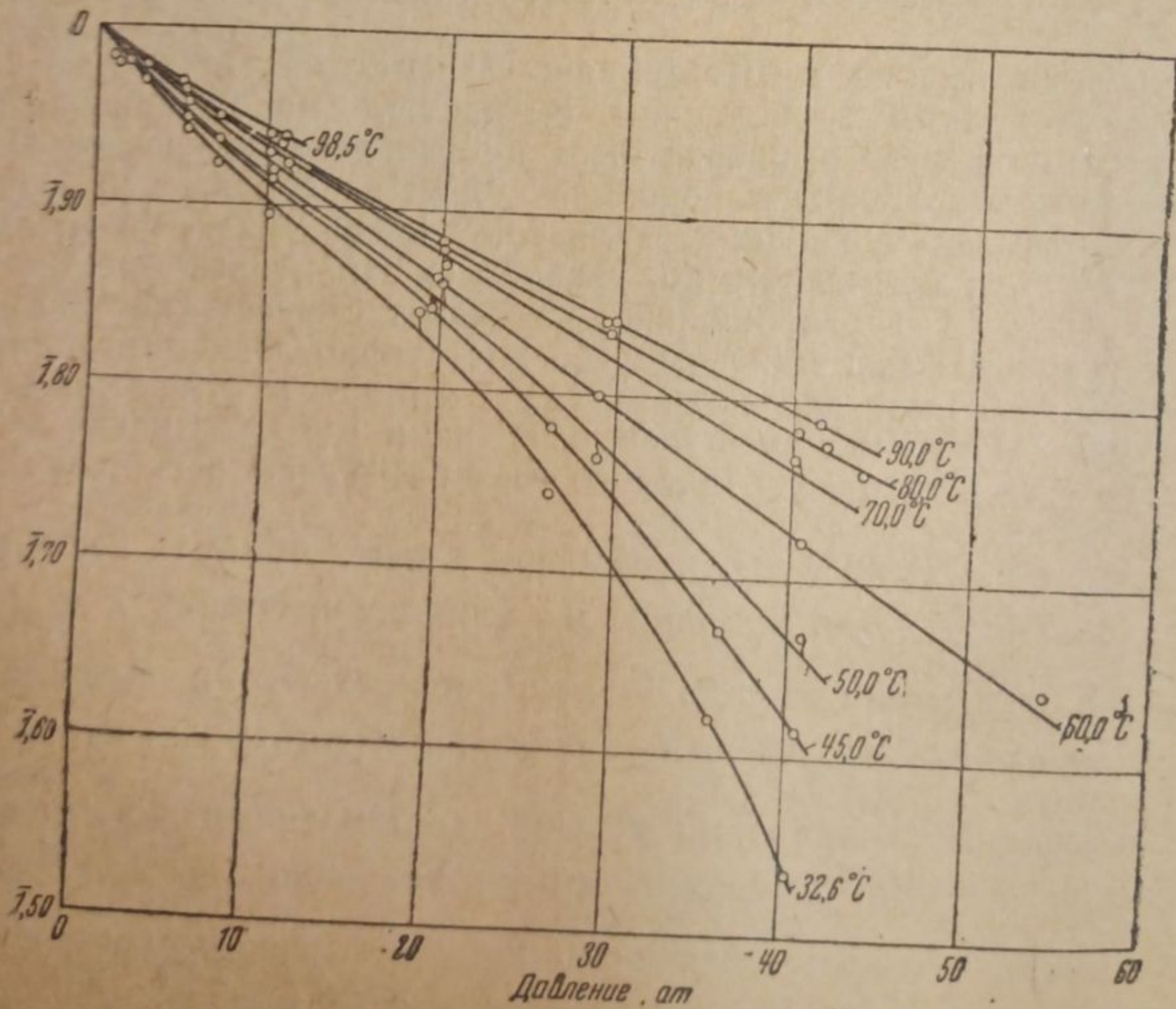


Рис. 4. Содержание иода в углекислом газе



Укажем также, что вычисленная по уравнению (1) концентрация паров воды в сжатом углекислом газе очень сильно отличается от наблюдаемой: раствор углекислый газ — вод не является идеальным раствором.

Определенное Поллитцер и Штребелем<sup>26</sup> содержание в сжатом азоте углекислого газа, находящегося в равновесии с жидкой углекислотой, слишком велико, чтобы можно было воспользоваться уравнением (17), а применению уравнения (15) препятствует отсутствие данных об объемах газовой смеси азот — углекислый газ.

Практическая польза от уравнения (17) состоит, таким образом, в том, что оно позволяет по экспериментально определенному при одной температуре содержанию пара вычислить другие изотермы.

Электростатическая теория растворов газ — пар

Правило Льюиса — Реидалла (уравнение 1) дает для систем водород — водяной пар и азот — водяной пар совершенно непригодные результаты. Мы предположили в качестве первого допущения, что отклонение от правила Льюиса — Реидалла в случае полярного пара вызвано электростатической энергией диполей в сжатом газе.

Белл<sup>26</sup> показал, что если за модель дипольной молекулы принять сферу с радиусом  $a$ , в центре которой расположен точечный диполь с моментом  $\mu$ , то обусловленное наличием диполей изменение свободной энергии  $\Delta F_0$  при переходе моля вещества из вакуума в среду (неполярную) с диэлектрической постоянной  $D$  выразится уравнением

$$\Delta F_0 = -\frac{N\mu^2}{3a^3} \cdot \frac{D-1}{2D+1}, \quad (18)$$

где  $N$  — число Авогадро.

Тогда обусловленное наличием диполей изменение парциальной молярной свободной энергии  $\Delta \bar{F}_0$  при переходе моля вещества из его бесконечно разбавленного раствора в диэлектрике, находящемся при давлении  $p'$ , в бесконечно разбавленный раствор в том же диэлектрике, но при давлении  $p''$ , равно

$$\Delta \bar{F}_0 = -\frac{N\mu^2}{3a^3} \left( \frac{D''-1}{2D''+1} - \frac{D'-1}{2D'+1} \right), \quad (19)$$

где  $D'$  и  $D''$  — соответственно диэлектрические постоянные при давлениях  $p'$  и  $p''$ .

Примем, подобно тому как это было сделано в случае растворов электролитов<sup>27</sup>, что парциальный молярный объем  $\bar{v}_2^0$  полярного вещества в его бесконечно разбавленном растворе в диэлектрике складывается из двух частей: из парциального молярного объема вещества, лишенного дипольного момента,  $\bar{v}_n^0$ , и парциального молярного объема, вызванного наличием диполей,  $\bar{v}_e^0$ ,

$$\bar{v}_2^0 = \bar{v}_n^0 + \bar{v}_e^0. \quad (20)$$

Допустим, что лишенный диполей пар образовал бы с газом (не полярным) идеальный раствор, т. е. мы принимаем, что

$$\bar{v}_n^0 = v_1^{0*} \quad (21)$$

Парциальный молярный объем  $\bar{v}_e^0$  находится дифференцированием уравнения (19) по давлению<sup>27</sup>

$$\bar{v}_e^0 = -\frac{N\mu^2}{3a^3} \cdot \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{D-1}{2D+1} \right). \quad (22)$$

Тогда

$$\bar{v}_2^0 = v_1^{0*} - \frac{N\mu^2}{3a^3} \cdot \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{D-1}{2D+1} \right). \quad (23)$$



Подставив найденное значение для  $\bar{v}_2^0$  в уравнение Джиллеспай<sup>1</sup>,

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln p + \int_0^p (\bar{v}_2 - v_{id}) dp \quad (24)$$

и приняв во внимание уравнение (16) (мы все время оперировали с бесконечно разбавленным раствором пара в газе), получаем

$$RT \ln \frac{f_1^0}{K_2} = \frac{N\mu^2}{3a^3} \cdot \frac{D-1}{2D+1} \quad (25)$$

Если допустить, что для неполярного газа справедливо уравнение Клаузиуса-Мосотти<sup>28</sup>,

$$\frac{D-1}{D+2} \cdot v_1^0 = p^0, \quad (26)$$

где  $p^0$  — молекулярная поляризация, то

$$RT \ln \frac{f_1^0}{K_2} = \frac{N\mu^2}{3a^3} \cdot \frac{p^0}{p^0 + v_1^0} \quad (27)$$

Мичельс, Жасперс и Сандерс<sup>29</sup> нашли, что уравнение Клаузиуса-Мосотти верно для азота во всем исследованном ими интервале температур (25—150°) и давлений (до 1000 ат). По их данным  $p^0$  для азота равно 4,349 см<sup>3</sup>.

Улиг, Кирквуд и Кейес<sup>30</sup> измерили диэлектрическую постоянную водорода при температурах 0 и 100° и давлениях от 30 до 150 ат. Постоянство  $p^0$  в этом случае хотя и хуже, чем для азота, но вполне достаточно и, вероятно, находится в пределах точности измерения диэлектрической постоянной. Мы приняли, что  $p^0$  для водорода равно 2,11 см<sup>3</sup>.

Мы проверили уравнение (27) на данных Бартлетта<sup>11</sup>, обработанных Рендаллом и Сосником<sup>9</sup>, для систем водород — водяной пар и азот — водяной пар при температуре 50° и давлениях от 50 до 1000 ат. Объемы и фугетивности водорода и азота взяты нами из работ Деминг и Шуп<sup>12</sup>. Как видно из рис. 5, точки для водорода и азота хорошо ложатся на общую прямую линию. Значение для  $\frac{N\mu^2}{3a^3}$ , вычисленное по наклону этой прямой, равно  $4,24 \cdot 10^{11}$ . Белл<sup>26с</sup> на основании совершенно других данных о растворимости воды в органических жидкостях нашел, что  $\frac{N\mu^2}{3a^3}$  равно  $4,32 \cdot 10^{11}$  эрг.

Седдингтон и Крез<sup>31</sup> измерили содержание водяного пара в азоте в обширном интервале температур от 50 до 230° и при трех давлениях — 100, 200 и 300 ат. При 50°, где возможно сравнение между данными Седдингтона и Креза и данными Бартлетта<sup>11</sup>, наблюдается значительное расхождение, которое первые два исследователя объясняют большей точностью их измерений благодаря принятию мер предосторожности против конденсации водяного пара.

Мы вычислили по данным Седдингтона и Крез молярные доли водяного пара в газовой фазе. По зависимости  $P-V-T$  были рассчитаны фугетивности насыщенного водяного пара. Воспользовавшись измеренной Тамманом и Рюэнбеком<sup>32</sup> сжимаемостью воды при высоких температурах и давлениях, мы нашли по уравнению Пойнтинга (растворимостью азота в воде мы пренебрегли) фугетивности воды при давлениях опытов Седдингтона и Креза и определили затем  $K_2$  — коэффициент Генри для водяного пара в сжатом азоте.

Как видно из рис. 5, изобары, полученные Седдингтоном и Крез, неожиданно обнаруживают такой неправильный ход, что по данным



этих исследователей рискованно количественно проверять правильность какой-либо теории растворов газ — пар.

На рис. 5 показаны также данные Поллитцер и Штребеля<sup>25</sup> для системы углекислый газ — водяной пар при температурах 50 и 70° и давлениях до 80 ат. Коэффициенты Генри для водяного пара были рассчитаны Рендаллом и Сосником<sup>9</sup>; объемы углекислого газа были

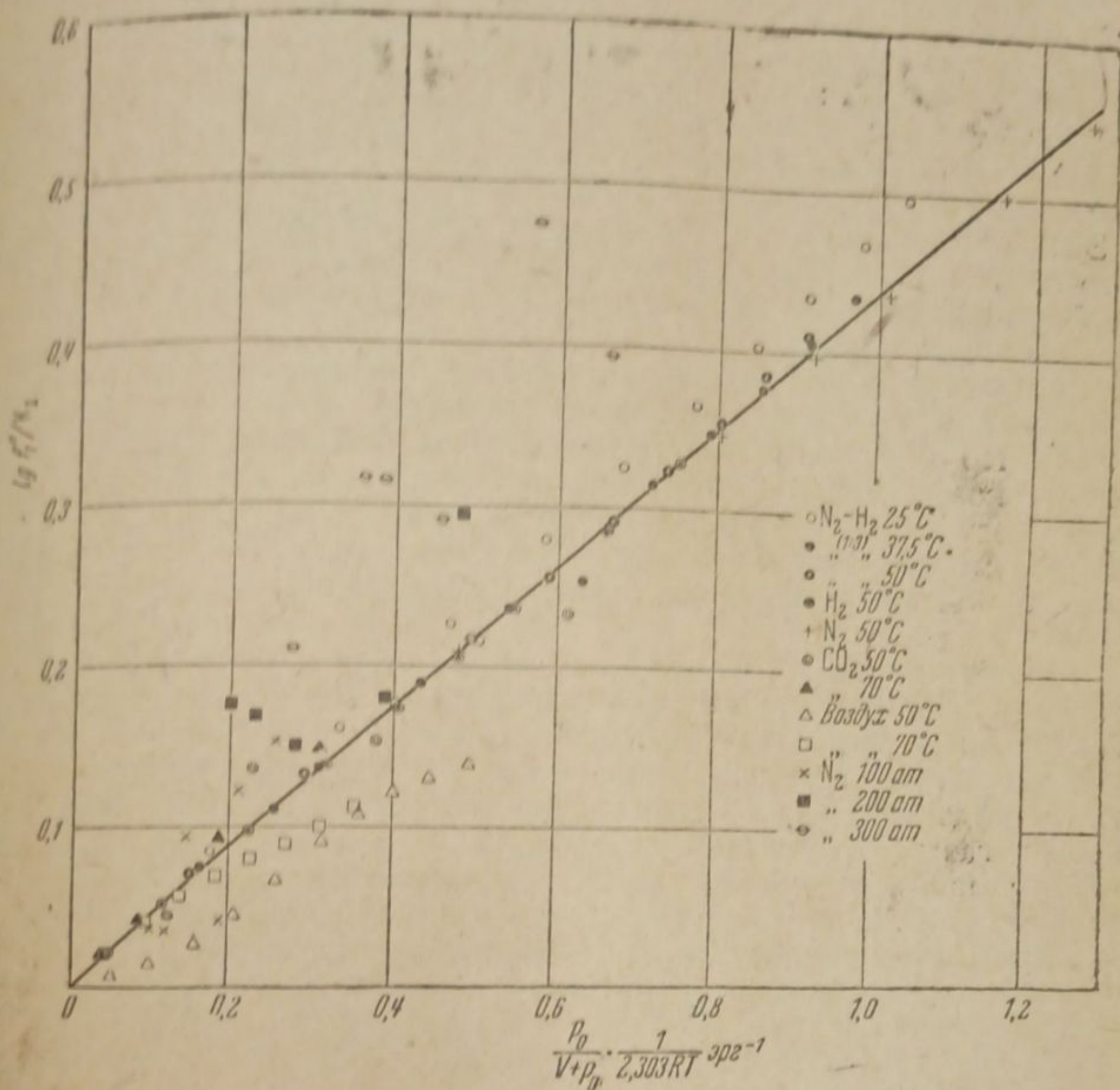


Рис. 5. Содержание водяного пара в сжатых газах (проверка уравнения 27)

измерены Амага<sup>33</sup> и А. Мичельс и С. Мичельс<sup>34</sup>; фугетивности углекислого газа были вычислены Зельвенским<sup>24</sup>.

А. Мичельс и С. Мичельс<sup>35</sup> измерили диэлектрическую постоянную углекислого газа при температурах от 25 до 150° и давлениях от 30 до 1000 ат и нашли, что молекулярная поляризация не зависит от температуры и обнаруживает тенденцию несколько уменьшаться с возрастанием давления. Для интересующих нас расчетов мы приняли, что  $p^0$  равно  $7,70 \text{ см}^3$ .

Данные Поллитцер и Штребеля весьма удовлетворительно ложатся на прямую линию рис. 5. Отклонения в худшем случае не превышают 10% и находятся, вероятно, в пределах точности измерений. В связи с величиной ошибки будет полезно указать, что концентрация водяного пара в углекислом газе, например, при 50° и 80 ат в два раза превосходит концентрацию водяного пара в азоте и в 2,2 раза — в водороде при тех же условиях.

Уравнение (27) может быть применено также и для вычисления содержания полярного пара в смеси неполярных газов. Вычисление  $f_1^0$ , «фугетивности газовой смеси», производится по молярным объемам смеси точно так же, как и для чистого газа.



Бартлетт<sup>11</sup> определил содержание водяного пара в 1:3 азото-водородной смеси при температурах 25, 37,5 и 50° и давлениях до 1000 ат. Коэффициенты Генри для водяного пара в его растворе в 1:3 азотоводородной смеси были вычислены Рендаллом и Сосником<sup>9</sup>. Объемы 1:3 азотоводородной смеси при давлениях вплоть до 1000 ат были измерены Бартлеттом<sup>20</sup> и интерполированы и сглажены Деминг и Шуп<sup>36</sup>. По зависимости  $P-V-T$  нами были вычислены «фугетивности 1:3 азотоводородной смеси». Молекулярная поляризация 1:3 азотоводородной смеси из-за отсутствия для нее данных для диэлектрической постоянной была аддитивно вычислена по молекулярным поляризациям чистых компонентов,  $p^0 = 2,67 \text{ см}^3$ .

Экспериментальные значения для температур 37,5 и 50° очень хорошо попадают на прямую рис. 5. Данные для 25° несколько отклоняются от прямой, но и в этом случае наибольшая ошибка не превышает 5%.

Содержание водяного пара в воздухе было измерено Поллитцер и Штребелем<sup>25</sup> при двух температурах 50 и 70° и давлениях до 200 ат. По их данным, не очень точным, Рендалл и Сосник<sup>9</sup> рассчитали коэффициенты Генри для водяного пара в сжатом воздухе. Зависимость  $P-V-T$  для воздуха была исследована Амага<sup>33</sup>, и по ней мы вычислили  $f_1^0$ , «фугетивность воздуха». Молекулярная поляризация для воздуха по опытам Оччиалини и Бодареу<sup>37</sup> равна 4,37 см<sup>3</sup>.

Показанные на рис. 5 значения для этой системы хотя и отклоняются от прямой, но все же ошибки при наиболее высоких давлениях не превышают 15—20%.

Таким образом электростатическая теория вполне удовлетворительно подтверждается на примерах растворов водяного пара в различных газах. В случае растворов аммиака в водороде, азоте и азотоводородной смеси предсказания теории оправдываются несколько хуже. Равновесия жидкость—пар в системах аммиак—водород, аммиак—азот и аммиак—азотоводородная смесь ввиду их большой практической важности будут рассмотрены в отдельной статье.

### Минимум содержания пара в сжатом газе

Во всех исследованных до сих пор случаях молярная доля пара в сжатом газе уменьшается с возрастанием давления. Это явление с термодинамической точки зрения обусловлено, конечно, тем фактом, что парциальный молярный объем паров растворителя в газовой фазе больше парциального молярного объема растворителя в конденсированной фазе. Но зато уменьшение парциального молярного объема в газовой фазе при возрастании давления происходит несравненно быстрее, чем у парциального молярного объема в конденсированной фазе, который в первом приближении можно считать постоянным, не зависящим от давления. Поэтому при возрастании давления наступит момент, когда парциальные молярные объемы растворителя в обеих равновесно существующих фазах сравняются. При этом давлении молярная доля пара в газовой фазе имеет минимальное значение и при дальнейшем возрастании давления начнет увеличиваться.

Для полярного пара, если для него справедливо уравнение (27), нетрудно вычислить, при каком давлении наступит этот минимум. Примем для простоты, что растворимость газа мала, так что фугетивность растворителя в конденсированной фазе определяется практически только уравнением Пойнтинга. Тогда дифференцирование



уравнения (27) по давлению и приравнивание затем  $\frac{\partial \ln N_2}{\partial p}$  нулю дает нам искомое условие для минимального содержания пара

$$v_1^0 - v_2^0 + \frac{N\mu^2}{3a^2} \cdot \frac{p^0}{(p^0 + v_1^0)^2} \cdot \left(\frac{\partial v_1^0}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (28)$$

Напоминаем, что  $v_1^0$  — молярный объем чистого газа, а  $v_2^0$  — молярный объем чистого растворителя в жидком (твердом) состоянии; оба объема взяты при давлении  $p$ .

Так как последний член в уравнении (28) имеет отрицательное значение, то его присутствие сдвигает минимум в сторону меньших давлений. При больших значениях  $v_1^0$  минимум может наступить при давлениях порядка нескольких сот атмосфер.

К сожалению, мы пока не располагаем экспериментальными данными для проверки уравнения (28).

### Выводы

1. Рассмотрено применение закона Гиббса — Дальтона, правила Льюиса — Рендалла и уравнений состояния к растворам газ — пар при высоких давлениях.

2. Показано, что правилом Льюиса — Рендалла для пара в его растворе в газе можно пользоваться при любых давлениях, если принять, что только компоненты с равными молярными объемами могут образовать идеальный раствор. Проверка правила Льюиса — Рендалла дала отрицательные результаты.

3. Доказано, что для образования правильного газового раствора компоненты должны обладать параллельными изометриками. Исходя из этого условия, было выведено уравнение для правильных растворов газ — пар, позволяющее по одной экспериментально определенной изотерме вычислять другие изотермы. Уравнение хорошо подтвердилось на примере системы углекислый газ — иод.

4. Дана электростатическая теория растворов полярного пара в неполярном газе. Выведенное уравнение было подтверждено на примере растворов водяного пара в водороде, азоте, углекислом газе, 1:3 азотоводородной смеси и воздухе.

5. Показано, что при возрастании давления молярная доля пара в газовой фазе должна пройти через минимум.

Москва,  
Институт азота

Поступило в редакцию  
3 июня 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. J. Gillespie, J. Am. Chem. Soc., 47, 305, 1925; 48, 28, 1926; G. van-Lerberghe, C. R., 181, 851, 1925.
2. Poynting, Phil. Mag. (IV), 12, 32, 1881.
3. W. Gibbs, Sci. Papers, I, Thermodynamics, 1928.
4. J. Dalton, Gilberts Ann. Physik, 12, 385, 1802; 15, 1, 1803.
5. G. N. Lewis a. M. Randall, Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances, 1923.
6. a) J. D. v. d. Waals u. Ph. Kohnstamm, Lehrb. d. Thermostatik, 1927, b) J. A. Beattie, J. Am. Chem. Soc., 51, 19, 1929; J. A. Beattie a. Ikehara Proc. Am. Acad. Arts Sci., 64, 127, 1930.
7. E. Lurie a. L. J. Gillespie, J. Am. Chem. Soc., 49, 1146, 1927.
8. a) L. J. Gillespie, Phys. Rev., 36, 121, 1930; b) H. T. Gerry a. L. J. Gillespie, Phys. Rev., 40, 269, 1932.
9. M. Randall a. B. Sosnick, J. Am. Chem. Soc., 50, 967, 1928.
10. R. H. Fowler a. G. S. Rushbrook, Trans. Farad. Soc., 33, 1272, 1937.
11. E. P. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., 49, 65, 1927.
12. W. E. Deming a. L. E. Shupe, Phys. Rev., 37, 638, 1931; 40, 848, 1932.
13. A. Eucken u. F. Bresler, Z. physik. Chem., 134, 230, 1928.



14. H. Branne u. F. Strassmann, *Z. physik. Chem.*, **143**, 225, 1929.
15. J. J. van-Laar, *Z. physik. Chem.*, **145**, 207, 1929.
16. Perkins, *J. Chem. Phys.*, **5**, 1937.
17. J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 66, 1929.
18. J. H. Hildebrand, *Solubility*, Am. Chem. Soc. Monogr., 1936.
19. И. Р. Кричевский, *Журнал физич. химии*, **9**, 305, 1928; *Acta Physicochimica URSS*, **8**, 641, 1938.
20. E. P. Bartlett, H. L. Cupplie a. T. H. Tremearne, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1275, 1928.
21. И. Р. Кричевский, *Журнал физич. химии*, **9**, 659, 1937; *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2733, 1937.
22. И. Р. Кричевский, *Журнал физич. химии*, **9**, 313, 1937; *Acta Physicochimica URSS*, **6**, 859, 1937.
23. И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский, в печати.
24. Я. Д. Зельвенский, *Журнал химич. промыш.*, **14**, 1250, 1937.
25. F. Pollitzer u. E. Strebel, *Z. physik. Chem.*, **110**, 768, 1924.
26. R. P. Bell: a) *J. Chem. Soc.*, **139**, 1371, 1931; b) *Trans. Farad. Soc.*, **27**, 797, 1931; c) *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 773, 1934; A. R. Martin, *Phil. Mag.*, **8**, 547, 1929; *Trans. Farad. Soc.*, **30**, 759, 1934, J. G. Kirkwood, *Journ. Chem. Physics*, **2**, 351, 1934.
27. I. R. Kritshevsky, *Acta Physicochimica URSS*, **8**, 181, 1938.
28. П. Дебай, *Полярные молекулы*, русский перевод, 1931.
29. A. Michels, A. Jaspers a. P. Sanders, *Physica*, **1**, 627, 1934.
30. H. H. Uhlig, J. G. Kirkwood a. F. G. Keges, *J. Chem. Phys.*, **1**, 155, 1933.
31. A. W. Saddington a. N. W. Krase, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 353, 1934.
32. G. Tammann u. A. Rùhenbeck. *Ann. physik (5)*, **13**, 63, 1932.
33. E. H. Amagat, *Ann. chim. phys.*, **29**, 68, 505, 1893.
34. A. Michels a. C. Michels, *Proc. Roy. Soc.*, **A 153**, 201, 1935.
35. A. Michels a. C. Michels, *Phil. Trans.*, **A 231**, 409, 1933.
36. W. E. Deming a. L. E. Shupe, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 860, 1931.
37. A. Occhialini u. E. Bodarev, *Ann. Physik*, **42**, 67, 1913.



## К ВОПРОСУ О ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ДВУХ ЛЕТУЧИХ ЖИДКОСТЕЙ, СМЕШИВАЮЩИХСЯ В ЛЮБЫХ ОТНОШЕНИЯХ

Н. Д. Литвинов

Термодинамическим путем Дюгем получил соотношение, связывающее парциальные давления паров компонентов и концентрацию.

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1 - x_1)} \quad (1)$$

где  $p_1$  и  $p_2$  — парциальные давления паров компонентов, а  $x_1$  — молярная дробь первого компонента. Однако проинтегрировать это уравнение до сих пор не удалось. Эмпирическим путем Маргулес нашел, что интегралами уравнения Дюгема являются следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= P_1 \cdot x \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} (1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1-x)^3} \\ p_2 &= P_2 (1-x) \cdot e^{\frac{\beta_2}{2} x^2 + \frac{\beta_3}{3} x^3} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где  $P_1$  и  $P_2$  — соответственно давления насыщенных паров чистых первого и второго компонентов,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$  — константы для данной пары жидкостей и  $x$  — молярная дробь первого компонента. Далее, Маргулес показал, что константы этих уравнений (2) связаны друг с другом следующим образом:

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3 \text{ и } \beta_3 = -\alpha_3. \quad (3)$$

Если  $P_1$  и  $P_2$  известны, то задача расчета парциальных давлений сводится к нахождению констант  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ .

Для определения констант было предложено два пути: во-первых, можно на опыте определить  $p_1$  и  $p_2$ , подставив их значения в уравнения (2), получить два уравнения с двумя неизвестными и отсюда найти значения констант. Другой путь основан на том, что, производя соответствующие математические операции (Маргулес) из формул (2), можно получить следующие выражения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} &= 2,303 \left\{ \lg \left[ \left( \frac{\partial \pi}{\partial x} \right)_{x=0} + P_2 \right] - \lg P_1 \right\}, \\ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} &= 2,303 \left\{ \lg \left[ P_1 - \left( \frac{\partial \pi}{\partial x} \right)_{x=1} \right] - \lg P_2 \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где  $\left( \frac{\partial \pi}{\partial x} \right)_{x=0}$  и  $\left( \frac{\partial \pi}{\partial x} \right)_{x=1}$  — соответственно значения производной от общего давления пара смеси  $\pi$  по  $x$  при  $x=0$  и  $x=1$ , другими словами, значения тангенсов углов наклона касательных, проведенных в начале и в конце кривой  $\pi=f(x)$ . Определять тангенсы Маргулес



предложил графически, для чего по опытным данным строится в координатах кривая  $\pi = f(x)$  и в концах ее проводятся касательные. Оба описанных способа нахождения констант и расчет по ним парциальных давлений паров над жидкой бинарной смесью были проверены Завидским<sup>1)</sup> в его большой, тщательно выполненной экспериментальной работе и показали хорошее совпадение с опытными данными.

Однако оба эти способа нахождения констант имеют, по нашему мнению, весьма существенные недостатки. Первый из них предполагает опытное определение парциальных упругостей пара, что неизбежно связано с анализом парообразной фазы, а такой анализ чрезвычайно осложняет и аппаратуру и самый ход эксперимента.

Другой способ заключает в себе большую произвольность при проведении касательных, ибо графически вообще трудно провести точно касательную к кривой неправильной формы, а тем более в той точке, в которой кривая обрывается. В случае, если кривая круто поднимается или опускается, ошибка в определении тангенсов легко достигает 100% и более.

Учитывая все это, мы попытались найти способ расчета констант, не требующий анализа парообразной фазы и не включающий в себя графического нахождения тангенсов.

Если опытным путем определить упругость пара смеси для нескольких концентраций, то, воспользовавшись каким-либо из интерполяционных уравнений, можно найти общее давление насыщенных паров смеси как функцию концентрации  $\pi = f(x)$ , взять от этой функции производную и найти значения тангенсов в концах кривой. Нами было произведено по формуле Лагранжа несколько расчетов, которые показали, что уравнение, достаточно хорошо передающее ход опытной кривой, получается только в том случае, если для расчета взять не менее 6—7 опытных точек. Такое большое количество точек чрезвычайно осложняет расчетные операции, поэтому мы пошли иным путем. Для получения значений  $\left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_{x=0}$  и  $\left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_{x=1}$  нам нужны только участки кривой  $\pi = f(x)$ , непосредственно прилегающие к ее концам, поэтому если действительная кривая  $\pi = f(x)$  будет заменена какой-то другой кривой  $\pi' = \varphi(x)$ , совпадающей с первой на участках, близких к ее концам, то будут иметь место равенства

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial \pi'}{\partial x}\right)_{x=0} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial x}\right)_{x=1} = \left(\frac{\partial \pi'}{\partial x}\right)_{x=1}.$$

Вводя для расчета кривую  $\pi' = \varphi(x)$ , мы можем теперь уже ограничиться только четырьмя опытными точками, расположив их так, чтобы удовлетворить условие совпадения кривых  $\pi = f(x)$  и  $\pi' = \varphi(x)$  на участках, близких к концам. Это условие будет соблюдено, если две точки поставить в самых концах кривой, а две других точки разместить близко к этим концам. Очевидно, что, чем ближе к концам будут лежать точки второй пары, тем точнее будет совпадение обеих кривых на этих участках. Однако чрезмерное приближение практически может оказаться вредным, ибо превышение одной точки над другой становится более соизмеримым с ошибками опыта.

По нашему мнению, наиболее удачным является следующее расположение опытных точек:

$$\begin{array}{cccc} \pi_1 = P_1 & | & \pi_2 & | & \pi_3 & | & \pi_4 = P_2 \\ x = 1,0 & | & x = 0,95 & | & x = 0,05 & | & x = 0,0 \end{array}.$$

<sup>1)</sup> Zavidskiy, Z. physik. Chem., 35, 129, 1900.



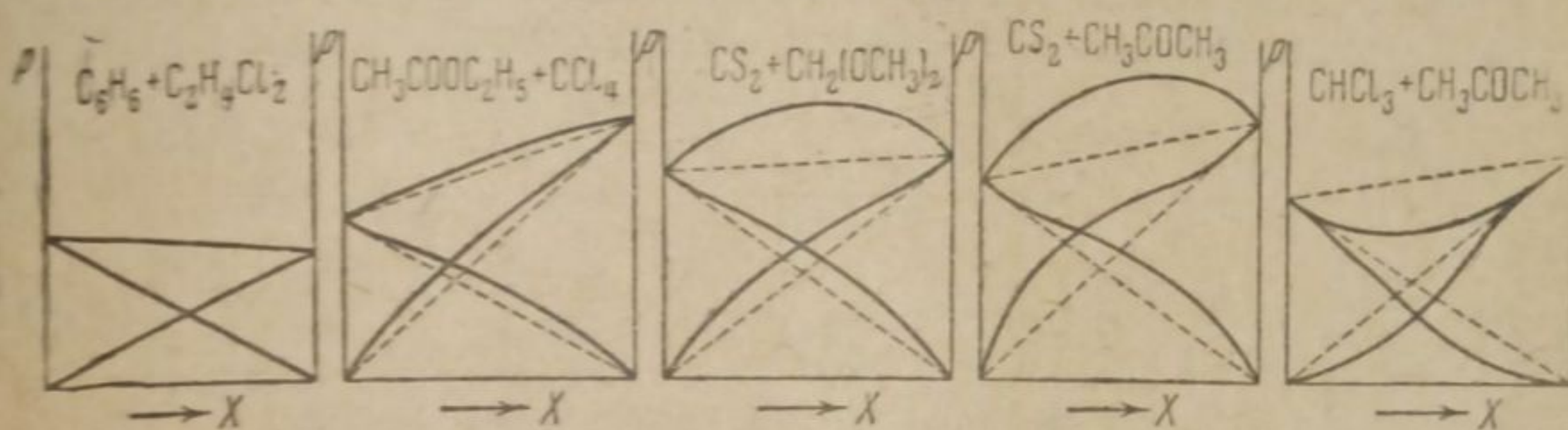
В этом случае по формуле Лагранжа получаем

$$\pi' = \frac{0,9 \cdot P_1 - 0,9 \cdot P_2 - \pi_2 + \pi_3}{0,04275} x^2 + \frac{1,8 \cdot P_2 - 0,9 \cdot P_1 + 1,05 \cdot \pi_2 - 1,95 \cdot \pi_3}{0,04275} x^2 + \frac{0,04275 \cdot P_1 - 0,94275 \cdot P_2 - 0,05 \cdot \pi_2 + 0,95 \cdot \pi_3}{0,04275} x + P_2 \quad (5)$$

Подставив в это уравнение полученные на опыте значения  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $\pi_2$  и  $\pi_3$ , находим  $\pi' = \varphi(x)$ ; отсюда определяем  $\left(\frac{\partial \pi'}{\partial x}\right)_{x=0}$  и  $\left(\frac{\partial \pi'}{\partial x}\right)_{x=1}$  и, воспользовавшись уравнениями (4) и (3), рассчитываем константы  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$ . Далее, по уравнению (2) находим  $P_1$ ,  $P_2$  и  $\pi = P_1 + P_2$  для различных концентраций.

Обычно  $P_1$  и  $P_2$  бывают известны; таким образом экспериментальная часть исследования бинарной жидкой смеси сводится к определению только двух общих давлений насыщенного пара смеси  $\pi_2$  и  $\pi_3$ .

Для проверки предлагаемого метода расчета мы воспользовались экспериментальными данными Завидского, опубликованными им в указанной выше статье. Проверка была произведена по пяти следующим смесям, весьма различным по своему характеру, как это видно из диаграмм.



Результаты проверки сведены в табл. 1—5.

Следует отметить, что расчет по формуле (5) может быть произведен только в том случае, если исследуемая пара жидкостей или совсем не образует азеотропной смеси, или образует ее в интервале концентраций от  $x = 0,05$  до  $x = 0,95$ . Случаи, когда азеотропная смесь лежит вне указанного интервала концентраций, очень ред-

Таблица 1

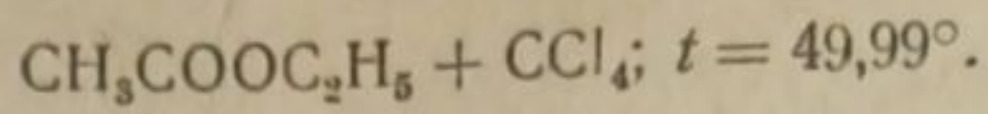
$C_2H_4Cl_2 + C_6H_6$ ;  $t = 49,99^\circ$

x по $C_2H_4Cl_2$	Рассчитанные значения			Опытные данные Завидского		
	$P_{C_2H_4Cl_2}$	$P_{C_6H_6}$	$\pi$	$P_{C_2H_4Cl_2}$	$P_{C_6H_6}$	$\pi$
0,1500	35,7	228,2	263,9	33,6	230,2	263,8
0,2927	69,4	189,9	259,3	70,2	189,1	259,3
0,4156	98,2	157,1	255,3	98,6	156,1	254,7
0,5215	123,2	128,8	252,0	123,1	128,2	251,3
0,6566	155,1	92,5	247,6	155,0	92,3	247,3
0,7542	178,1	66,2	244,3	178,1	66,0	244,1
0,9206	217,5	21,4	238,9	217,2	21,5	238,7

$$\frac{\alpha_2}{2} = -0,011032, \quad \frac{\alpha_3}{3} = 0,026577, \quad \frac{\beta_2}{2} = 0,028833, \quad \frac{\beta_3}{3} = -0,026577.$$



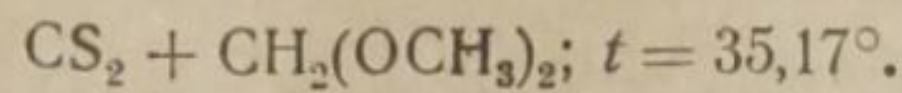
Таблица 2



x по $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Рассчитанные значения			Опытные данные Завидского		
	$\rho_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$	$\rho_{\text{CCl}_4}$	$\pi$	$\rho_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}$	$\rho_{\text{CCl}_4}$	$\pi$
0,0920	33,6	278,2	311,8	34,2	278,1	312,3
0,1972	67,3	249,3	316,6	66,0	249,2	315,2
0,3269	104,2	214,2	318,4	104,4	214,4	318,8
0,5984	174,4	137,8	312,2	175,0	136,5	311,5
0,7481	212,7	90,9	303,6	213,2	90,1	303,3
0,8488	239,2	56,5	295,7	239,7	56,2	295,9

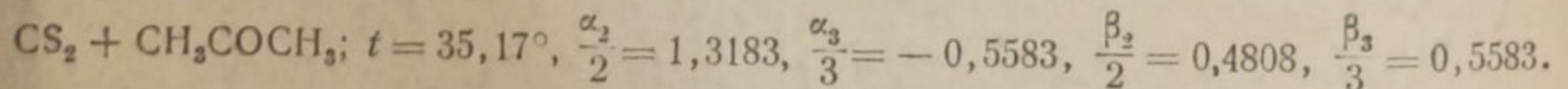
$$\frac{\alpha_2}{2} = 0,1656, \quad \frac{\alpha_3}{3} = 0,1717, \quad \frac{\beta_2}{2} = 0,42315, \quad \frac{\beta_3}{3} = -0,1717.$$

Таблица 3



x по $\text{CS}_2$	Рассчитанные значения			Опытные данные Завидского		
	$\rho_{\text{CS}_2}$	$\rho_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}$	$\pi$	$\rho_{\text{CS}_2}$	$\rho_{(\text{CH}_3\text{OCH}_2)_2}$	$\pi$
0,1059	104,7	529,1	633,8	112,9	526,5	639,4
0,2728	227,4	447,8	675,2	237,0	449,1	686,1
0,3907	289,1	398,4	687,5	209,5	400,8	700,3
0,4542	316,1	373,2	689,3	325,6	377,9	703,5
0,3562	346,5	341,0	687,5	357,2	344,1	701,3
0,6780	392,5	280,9	673,4	494,8	281,2	686,0
0,7904	428,7	219,2	647,9	440,8	222,5	663,3
0,9153	475,2	114,2	589,4	483,4	117,1	600,5
0,9599	494,9	60,1	555,0	500,0	62,3	562,3

Таблица 4



x по $\text{CS}_2$	Рассчитанные значения			Опытные данные Завидского		
	$\rho_{\text{CS}_2}$	$\rho_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$	$\pi$	$\rho_{\text{CS}_2}$	$\rho_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$	$\pi$
0,0670	115,2	322,0	437,2	119,7	327,8	447,5
0,1212	189,9	306,3	496,2	191,7	313,5	505,2
0,2080	279,7	284,5	564,2	283,9	283,4	567,3
0,3551	367,8	256,9	624,7	361,3	262,1	623,4
0,4530	397,2	244,1	641,3	394,2	247,6	641,8
0,5730	416,8	232,7	649,5	420,3	232,2	652,5
0,6713	428,0	222,2	650,2	438,0	217,0	655,0
0,8280	452,6	185,1	637,7	464,9	180,2	645,1
0,9242	479,8	117,7	597,5	490,0	120,3	610,3
0,9620	494,6	69,4	564,0	500,8	73,4	574,2



Таблица 5

$$\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{COCH}_3; t = 35,17^\circ, \frac{\alpha_2}{2} = 2,3688, \frac{\alpha_3}{3} = -1,0486, \frac{\beta_2}{2} = 0,7959, \frac{\beta_3}{3} = 1,0486.$$

x по CHCl <sub>3</sub>	Рассчитанные значения			Опытные данные Завидского		
	p <sub>CHCl<sub>3</sub></sub>	p <sub>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></sub>	π	p <sub>CHCl<sub>3</sub></sub>	p <sub>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></sub>	π
0,1853	29,6	274,5	304,1	31,9	275,4	307,3
0,2910	52,4	230,1	282,5	55,4	230,3	285,7
0,3966	80,0	184,4	264,4	83,7	183,7	267,4
0,4930	109,6	143,3	252,9	111,5	144,2	255,7
0,5143	116,6	134,5	251,1	117,8	135,0	252,8
0,6610	169,5	78,8	248,3	169,6	79,2	248,8
0,7997	223,0	37,0	260,0	224,4	37,5	261,9
0,9175	266,6	11,9	278,5	267,1	13,0	280,1

$$\frac{\alpha_2}{2} = -1,3438, \frac{\alpha_3}{3} = 0,5271, \frac{\beta_2}{2} = -0,5532, \frac{\beta_3}{3} = -0,5271.$$

ки и являются как бы исключением из общего правила. Так например, из 408 азеотропных смесей, приведенных в Справочнике технической энциклопедии, только 6 являются таким исключением. При наличии таких смесей уравнение (5) придется рассчитать для концентраций, более близких к концам кривой.

#### Выводы

В настоящей работе на экспериментальном материале Завидского показано, что можно по двум найденным на опыте значениям общего давления насыщенного пара бинарной жидкой смеси и известным упругостям пара чистых компонентов рассчитать общее и парциальные давления компонентов в насыщенных парах при любой концентрации.

Поступило в редакцию  
22 мая 1938 г.



## К ТЕОРИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ. I

В. В. Тарасов и Б. П. Беринг

В основе современной теории металлического состояния лежат наиболее глубокие идеи физики последних десятилетий. Электронная статистика и волновая механика являются замечательным орудием исследования природы металлической связи. Можно думать, что эти методы являются настолько общими в своих принципиальных основах, что в результате их дальнейшего развития окажется возможным создание всеобъемлющей теории, способной дать чисто дедуктивно, без введения каких бы то ни было эмпирических соотношений, выражения для самых разнообразных свойств как чистых металлов, так и любых металлических фаз.

Из работ последнего периода, идущих по этому направлению, следует указать на очень интересные исследования Слейтера<sup>1</sup>, Вигнера и Зейтца<sup>2</sup>, Гомбаса<sup>3</sup>, Иенсена<sup>4</sup>, Бомке<sup>5</sup> и др. Авторы этих работ, пользуясь электронно-статистическим и волно-механическим аппаратом для решения вопроса о равновесии сил в металлической решетке, получили в ряде случаев довольно удовлетворительное совпадение вычисленных величин с опытными данными для простейших свойств некоторых щелочных металлов. Кроме того, недавно Джонсом<sup>6</sup> был разработан чрезвычайно остроумный и изящный метод волно-механической трактовки сложных металлических структур и с успехом применен им для некоторых типов решеток интерметаллических соединений. Однако, несмотря на значительные достижения теории, все же трудно предположить, что в ближайшее время будет достигнут такой уровень развития металлофизики, при котором можно будет достаточно просто решать количественно многочисленные конкретные вопросы из области металлического состояния. Поэтому наряду с указанным физически глубоко содержательным направлением известный интерес представляют также попытки систематизации структурно-химических соотношений в металлических фазах, носящие более феноменологический характер. Сюда можно отнести, например, взгляды Бильца, изложенные в его книге «Пространственная химия» и в ряде его статей<sup>7</sup>. Таким путем могут быть получены различные соотношения, относящиеся к кристалло-химическим свойствам металлов и интерметаллических соединений, но к сожалению, большим минусом в этом случае является то, что получаемые закономерности остаются в отношении их более глубокого физического содержания совершенно невскрытыми.

Авторами настоящей работы была сделана попытка избрать некоторое среднее направление между слишком абстрактным характером работ первой категории и слишком эмпирическим — второй. Нам представлялось возможным сделать это путем отыскания такого «уравнения состояния», которое имело бы электронно-статистическую мотивировку и допускало бы интерпретацию экспериментального материала.

Равновесие металлической решетки в первом приближении определяется кулоновским взаимодействием «свободных» электронов с атом-



ными остовами, расположенными в узлах кристаллической решетки, давлением «электронного газа», вырожденного в смысле статистики Ферми, квантово-механическими силами обмена, а также взаимной поляризацией атомных остовов и их тепловым движением. Всесторонний учет всех этих факторов и представляет те трудности, которые встречается на своем пути строгая теория металлического состояния.

Путь, избранный нами, заключается в том, чтобы посредством введения некоторого объемного фактора (называемого нами в соответствии с терминологией Бильца<sup>7</sup> и Райса<sup>8</sup> «электронным объемом») свести все компоненты энергии металлической решетки, т. е. энергию кулоновского взаимодействия, энергию вырожденного электронного газа, обменную энергию, поляризационную и вибрационную энергию атомных остовов, к трем компонентам. Эти три компонента энергии представляют собой энергию эквивалентного электронного газа, кулоновскую энергию поля, заключенную в электронном объеме, и энергию теплового движения атомных остовов, локализованную в электронном объеме.

Выражения для этих компонентов можно написать в следующем виде:

а) кулоновская энергия

$$U_C = - \frac{A'}{v^3}, \quad (1)$$

б) энергия электронного газа

$$U_F = \frac{3}{2} \frac{B}{v^3}, \quad (2)$$

в) энергия теплового движения

$$U_T = \int_0^T C_p dT, \quad (3)$$

где  $A'$  — некоторая постоянная,  $v$  — электронный объем при температуре  $T$ ,  $\int_0^T C_p dT = Q$  — полная энергия теплового движения атомных остовов и  $B$  — константа уравнения Ферми для нулевой энергии электронного газа. Если на один атом приходится  $n$  электронов в зоне проводимости, то, как известно,

$$B = B_0 n^{\frac{5}{3}} = \frac{1}{20} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m N} n^{\frac{5}{3}} = 1,005 \cdot 10^{13} n^{\frac{5}{3}} \text{ э.с.м}^4 \cdot \text{сек}^{-2},$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $m$  — масса электрона и  $N$  — число Авогадро. Вводимый нами электронный объем меньше атомного объема  $V$  на величину постоянного эффективного объема атомных остатков  $v_r$ , т. е.

$$v = V - v_r, \quad (4)$$

причем мы предполагаем, что  $v_r$ , в первом приближении, не зависит от давления и температуры.

Суммирование этих трех компонентов энергии дает нам полную энергию решетки. Однако это обстоятельство еще не приближает нас к поставленной цели, т. е. к написанию уравнения состояния, так как при этом необходимо знать выражение для энтропии, чтобы иметь возможность написать функцию свободной энергии. Поэтому мы принуждены избрать другой путь и исходить из условия меха-



нического равновесия решетки, которое может быть записано в следующем виде:

$$P = P_F - P_C + P_T, \quad (5)$$

где  $P$  — внешнее давление,  $P_F$  — давление электронного газа,  $P_C$  — электростатическое давление притяжения электронного газа решеткой атомных остовов и  $P_T$  — термическое давление атомных остовов.

Выражения (1), (2) и (3) дают возможность легко перейти к членам уравнения (5). Давления  $P_F$  и  $P_T$  получаются из (2) и (3) с помощью вириального соотношения

$$Pv = \frac{2}{3} U,$$

откуда

$$P_F = \frac{B}{v^{\frac{5}{3}}}, \quad (6)$$

$$P_T = \frac{2}{3} \frac{Q}{v}, \quad (7)$$

причем  $v$  попрежнему обозначает электронный объем.

Электростатическое давление притяжения получится из (1) на основании соотношения

$$\frac{dU}{dv} = -P_C,$$

откуда

$$P_C = -\frac{A}{v^{\frac{4}{3}}}, \quad (8)$$

где  $A = \frac{1}{3} A'$ . Подставляя эти выражения давлений в (4), получаем

$$P = \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v^{\frac{5}{3}}} - \frac{A}{v^{\frac{4}{3}}} + \frac{2}{3} \frac{Q}{v}. \quad (9)$$

При  $T=0$  и  $P=0$  уравнение (9) дает

$$A = \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v_0^{\frac{1}{3}}},$$

где  $v_0$  — значение электронного объема при абсолютном нуле.

Исключая  $A$  из (9), найдем

$$P = \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v^{\frac{5}{3}}} - \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v_0^{\frac{1}{3}} v^{\frac{4}{3}}} + \frac{2}{3} \frac{Q}{v}. \quad (10)$$

Это уравнение и представляет собой то «уравнение состояния», которым мы будем пользоваться в дальнейшем.

Прежде чем идти дальше, мы считаем необходимым сделать здесь следующие замечания. Суммируя (1), (2) и (3), мы получаем полную энергию решетки

$$U = U_F - U_C + U_T.$$

Вычисления показывают, что, как правило, энергия решетки оказывается значительно меньше суммы ионизационного потенциала и теплоты сублимации. Это указывает на то, что сведение всех



элементов энергии решетки к трем написанным компонентам представляет довольно значительное упрощение вопроса. Правда, введение электронного объема вместо атомного несколько увеличивает  $U_0$  — главную составную часть энергии решетки, и в этом смысле эквивалентно учету энергии обмена. Действительно, как показал Блох<sup>9</sup>, энергия обмена может быть представлена членом, пропорциональным  $\frac{1}{v^3}$ , т. е. совершенно аналогичным кулоновскому

члену  $U_0$ . Однако, повидимому, всесторонний учет сил обмена не может быть выполнен таким простым приемом. Поэтому и уравнение (10) представляет собой, конечно, лишь первое приближение к «уравнению состояния», но, несмотря на это, оно приводит к довольно интересным следствиям.

Семейство изотерм, даваемых этим уравнением, изображено на рис. 1. Отметим, что физический смысл имеют только части изо-

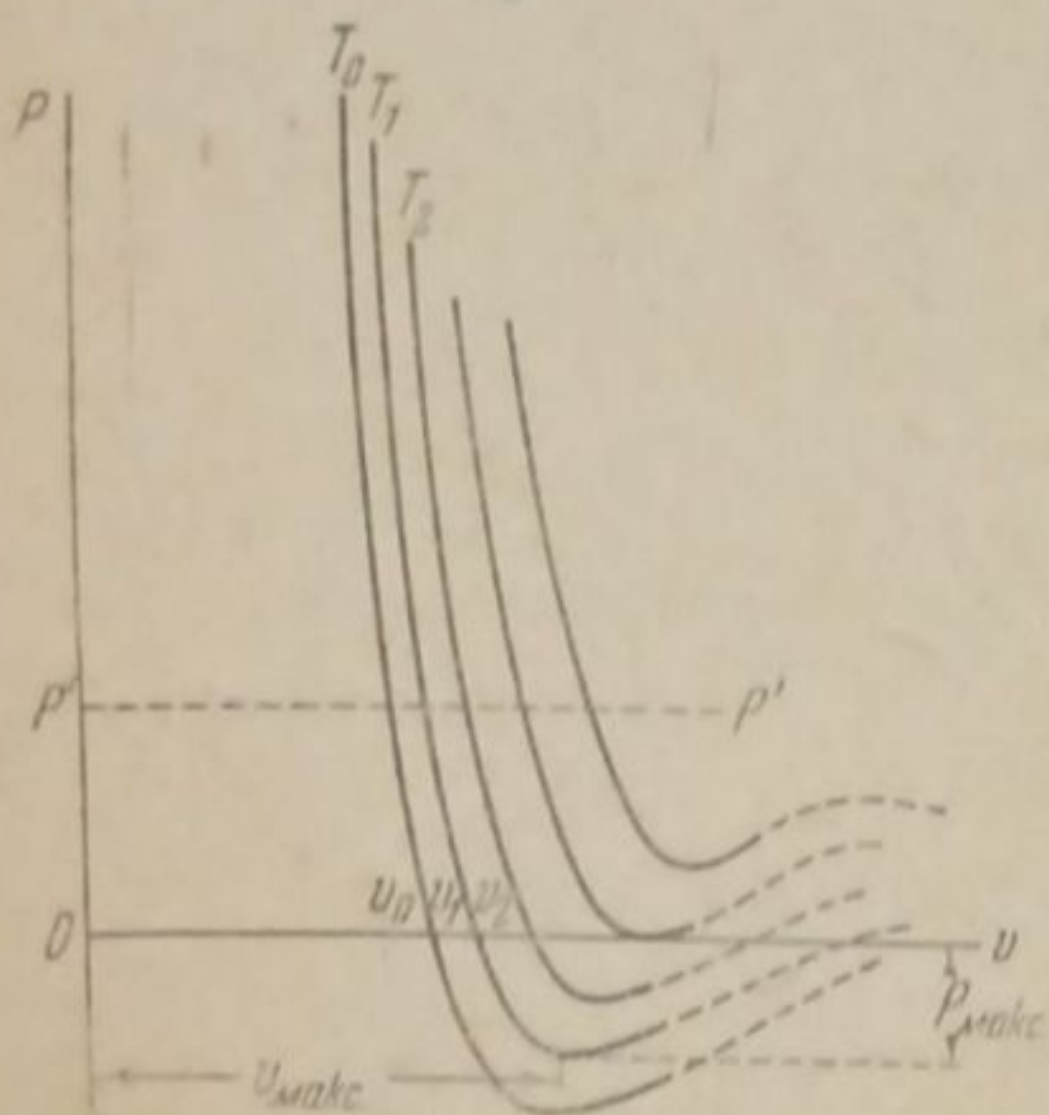


Рис. 1

терм, лежащие в узком интервале значений, близких к  $v_0$ , для которых можно считать справедливым условие полного вырождения. Очевидно, что абсциссы точек пересечения изотерм с осью объемов дают значения электронных объемов при температурах  $T_0, T_1, T_2, \dots$ , и при условии  $P=0$ , т. е. закон теплового расширения при внешнем давлении, равном нулю. Закон теплового расширения при произвольном давлении (положительном или отрицательном) может быть получен путем решения уравнения (10) относительно  $v$  (точки пересечения изотерм с линией  $P_1 P_2$ ). Наклон касательных к изотермам в любой точке дает возможность определить коэффициент объемной сжимае-

мости металла как функцию температуры и давления, причем наклон касательных в точках  $v_0, v_1, v_2, \dots$ , определяет значения начальной сжимаемости (т. е. сжимаемости при  $P=0$ ) при различных температурах. Величину  $P_{max}$  можно интерпретировать как то наибольшее отрицательное давление (всестороннее растяжение), которое может выдержать без разрушения идеальная металлическая фаза при данной температуре.

Решая уравнения (10) относительно  $v$  при  $P=0$  и принимая во внимание (4), получим закон теплового расширения

$$V = v_r + \left( \frac{2}{1 + \sqrt{1 - \frac{8 v_0^{\frac{2}{3}} Q}{3 B_0 n^{\frac{5}{3}}}}} \right)^3 v_0. \quad (11)$$

Согласно определению изобарного коэффициента теплового расширения  $\alpha$  и изотермического коэффициента объемной сжимаемости  $\chi$  и при условии независимости  $v_r$  от температуры и давления можно написать

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P,$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T.$$



Находя из (10) выражения производных  $\left(\frac{dv}{dP}\right)_T$  и  $\left(\frac{dv}{dT}\right)_P$  и подставляя их в эти уравнения, получим

$$\frac{1}{\alpha V} = \frac{3}{2C_p} \left( \frac{5}{3} \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v^{\frac{5}{3}}} - \frac{4}{3} \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v_0^{\frac{1}{3}} v^{\frac{4}{3}}} + \frac{2}{3} \frac{Q}{v} \right), \quad (12a)$$

$$\frac{1}{\chi V} = \frac{1}{v} \left( \frac{5}{3} \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v^{\frac{5}{3}}} - \frac{4}{3} \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v_0^{\frac{1}{3}} v^{\frac{4}{3}}} + \frac{2}{3} \frac{Q}{v} \right). \quad (12b)$$

Если внешнее давление  $P = 0$ , то

$$\frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v^{\frac{5}{3}}} - \frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v_0^{\frac{1}{3}} v^{\frac{4}{3}}} + \frac{2}{3} \frac{Q}{v} = 0,$$

и уравнения (12) примут более простой вид

$$\alpha V = \frac{2C_p v}{\frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}} - \frac{2}{3} Q}, \quad (13a)$$

$$\chi V = \frac{3v^2}{\frac{B_0 n^{\frac{5}{3}}}{v^{\frac{2}{3}}} - \frac{2}{3} Q}. \quad (13b)$$

Деля (13) на (13a), найдем

$$v = \frac{2}{3} C_p \frac{\chi}{\alpha}. \quad (14)$$

Система двух независимых уравнений (13a) и (13b) позволяет однозначно определить значение электронного объема  $v$  и, что особенно важно, число электронов  $n$ , приходящихся на один атом металла, пользуясь хорошо известными величинами  $\chi$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  и  $V$ .

Мы обработали экспериментальный материал, помещенный в основных справочниках физико-химических величин, и частично дополнили его позднейшими данными, не вошедшими в эти справочники. На основании этого материала мы вычислили величины электронных объемов  $v$  и числа электронов  $n$  для большинства чистых металлов, для которых измерены  $\chi$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  и  $V$ .

В табл. 1 приведены результаты вычислений. Второй столбец этой таблицы содержит число электронов  $n$ , в третьем и четвертом столбцах помещены значения  $v_0$ , вычисленные по уравнениям (13a) и (13b) через коэффициенты расширения и сжимаемости и приведенные к  $T = 0$  по уравнению (11), в пятом столбце таблицы находятся средние значения  $v_0$  и в шестом столбце — эффективные объемы атомных остовов  $v_r$ . Все величины  $\chi$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  и  $Q$  взяты при температуре  $30^\circ$ , так как для большинства металлов сжимаемости измерены Бриджманом именно при этой температуре.

Из рассмотрения табл. 1 видно, что электронные объемы, вычисленные по уравнениям (13a) и (13b), как правило, очень хорошо совпадают между собой, особенно если учесть, что экспериментальные значения  $\chi$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  и  $V$  для многих металлов недостаточно точны, так как в большинстве случаев (почти всегда — в старых



Таблица 1  
Числа электронов  $n$  и электронные объемы  $v_0$  металлов

Металл	$n$	$v_0$ из ур. (13a)	$v_0$ из ур. (13b)	$v_0$ сред- нее	$v_f$	Металл	$n$	$v_0$ из ур. (13a)	$v_0$ из ур. (13b)	$v_0$ сред- нее	$v_f$
Li . . . . .	1	8,86	8,78	8,82	3,74	Pd . . . . .	1	2,78	2,74	2,76	6,06
Be . . . . .	1	2,48	2,62	2,55	2,28	Ag . . . . .	1	3,98	3,66	3,82	6,31
Na . . . . .	1	13,2	13,0	13,1	9,7	Cd . . . . .	1	5,64	5,34	5,49	7,20
Mg . . . . .	1	6,10	6,10	6,10	7,70	In . . . . .	1	7,8	6,2	7,0	8,3
Al . . . . .	1	4,58	4,06	4,34	5,56	Sn . . . . .	1	5,71	5,53	5,67	10,3
K . . . . .	1	22,2	21,8	22,0	21,4	Sb . . . . .	2	8,81	8,18	8,50	9,6
Ca . . . . .	(2)	8,24	9,50	8,87	16,7	Cs . . . . .	1	39,9	31,7	31,3	34,5
Ti . . . . .	(2)	—	5,40	(5,40)	(5,35)	Ba . . . . .	(1)	—	13,8	(13,8)	(23,5)
V . . . . .	2	—	4,43	(4,43)	(3,8)	La . . . . .	(1)	—	3,25	(3,25)	(18,8)
Cr . . . . .	1	4,24	4,24	4,24	2,93	Ce . . . . .	(1)	—	8,21	(8,21)	(12,0)
Mn . . . . .	1	3,94	3,04	3,49	3,77	Pr . . . . .	(1)	—	3,19	(3,19)	(17,2)
Fe . . . . .	1	2,60	2,63	2,61	4,44	Hf . . . . .	(2)	—	6,13	(6,13)	(7,3)
Co . . . . .	1	2,55	2,50	2,52	4,06	Ta . . . . .	2	4,66	4,63	4,65	6,20
Ni . . . . .	1	2,52	2,47	2,50	4,05	W . . . . .	2	3,51	3,54	3,63	5,97
Cu . . . . .	1	3,10	2,90	3,00	4,05	Os . . . . .	(1)	2,00	—	(2,00)	(6,50)
Zn . . . . .	1	5,00	4,82	4,91	3,99	Ir . . . . .	1	2,02	2,10	2,06	6,52
Rb . . . . .	(1)	26,0	26,4	26,2	26,9	Pt . . . . .	1	2,44	2,38	2,41	6,54
Sr . . . . .	2	—	12,0	(12,0)	(21,2)	Au . . . . .	1	3,50	3,00	3,25	6,87
Zr . . . . .	2	7,00	6,76	6,88	7,06	Pi . . . . .	1	7,20	7,00	7,10	9,80
Nb . . . . .	2	4,96	4,80	4,88	5,92	Pb . . . . .	1	7,05	6,05	6,55	11,35
Mo . . . . .	1	3,77	3,76	3,76	5,61	Bi . . . . .	2	10,5	10,1	10,3	10,7
Ru . . . . .	1	2,34	2,28	2,31	5,78	Th . . . . .	2	9,26	9,22	9,24	10,8
Rh . . . . .	1	2,29	2,32	2,30	5,96	U . . . . .	(2)	—	6,15	(6,15)	(6,55)

работах) совершенно отсутствуют указания на степень чистоты изучавшегося металла.

Как известно, В. Бильцем на основании пространственно-химических соображений также была предложена система «электронных объемов»<sup>7</sup>. Вряд ли можно ожидать, что электронные объемы, вычисленные столь различными методами, как метод Бильца и наш, могли бы совпадать. Сопоставление данных, приведенных в табл. 1, с электронными объемами Бильца показывает, однако, наличие известного параллелизма, причем в большинстве случаев электронные объемы, вычисленные нами, меньше объемов, даваемых Бильцем.

С нашей точки зрения наиболее интересным результатом вычислений по уравнению (13) являются числа «свободных» электронов  $n$ , приведенные во втором столбце табл. 1. Нам бы хотелось особенно подчеркнуть, что уравнения (13) дают однозначное определение числа  $n$  и что это число получается всегда целочисленным.

Таблица 2

Металл	$n$	$v_0$	
		по (13a)	по (13b)
Mg . . . . .	1	6,10	6,10
	2	12,8	9,80
	3	19,3	12,7
W . . . . .	1	1,77	2,30
	2	3,51	3,54
	3	5,33	4,60

Для иллюстрации этого мы приводим в табл. 2 значения  $v_0$ , вычисленные по (13a) и (13b) для Mg и W при допущении для  $n$  чисел 1, 2, 3.

Совпадение электронных объемов для Mg получается при  $n=1$  и для W при  $n=2$ .

Хорошо известно, что вопрос о числе электронов, приходящихся на атом, является весьма существенным для теории металлического состояния.



Обычно предполагается, что  $n$  равно числу валентных электронов и что для многих металлов  $n=1$ ; однако до сих пор эта гипотеза не могла быть подвергнута непосредственной проверке. Таким образом представляется интересным тот факт, что нам удается получить числа  $n$  как функцию  $\chi$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$  и  $V$ . При этом для большинства металлов  $n$  действительно оказывается равным единице. Для (Nb, Ta), (Cr, Mo, W, U), (Zr, Th), (Sb, Bi) —  $n=2$ . Важно отметить, что такие металлы, как Nb и Ta или Cr, Mo, W и U и т. д., являются аналогами в периодической системе элементов. Отсюда следует, что значение числа  $n$  связано с положением металла в периодической системе, и поэтому, с весьма большой вероятностью, можно предполагать, что для V, Ti, Hf  $n$  также равно 2, хотя непосредственная проверка этого пока невозможна из-за отсутствия коэффициентов расширения. Отсутствие коэффициентов расширения не позволяет также определить числа электронов для La, Ce, Pr и других редких металлов.

Табл. 1 убедительно показывает, что число  $n$  во всяком случае не тождественно с числом валентных электронов атома.

Мы можем сделать теперь еще один шаг, исключив из (13a) или (13b)  $\nu$  с помощью (14). В результате этого мы получим следующее уравнение:

$$\frac{2C_p}{\alpha V} \left( \frac{C_p \chi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{3}} + \left( \frac{C_p \chi}{\alpha} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot Q = \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{5}{3}} B_0 n^{\frac{5}{3}} \quad (15)$$

связывающее объемную сжимаемость с коэффициентом расширения через атомный объем, теплоемкость и число электронов. Вычисленные по этой формуле значения  $\alpha$  или  $\chi$  через остальные величины очень хорошо совпадают с измеренными, что, конечно, и следует ожидать благодаря хорошему совпадению электронных объемов. Уравнение (15) допускает и другую проверку. Действительно, если придать ему несколько иной вид

$$\left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{5}{3}} n^{-\frac{5}{3}} \left\{ \frac{2C_p}{\alpha V} \left( \frac{C_p \chi}{\alpha} \right)^{\frac{5}{3}} + \left( \frac{C_p \chi}{\alpha} \right)^{\frac{2}{3}} Q \right\} = B_0, \quad (16)$$

то становится очевидным, что константу  $B_0$  уравнения Ферми для нулевой энергии электронного газа можно легко вычислить через  $\chi$ ,  $\alpha$ ,  $C_p$ ,  $V$  и  $Q$ . Результат вычислений для нескольких металлов приведен в табл. 3. Вычисленные таким образом значения  $B_0$ , как правило, довольно близки к теоретическому значению. Отклонения обусловлены, повидимому, исключительно ошибками измерения  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $C_p$  и  $V$ , так как среднее значение  $B_0$ , вычисленное по всем металлам, прекрасно совпадает с теоретическим значением.

Интересно отметить, что концентрация электронного газа, определенная как частное от деления числа электронов  $n$  на электронный объем  $\nu$ , повидимому, может играть роль величины, хотя бы качественно определяющей некоторые свойства чистых металлов и, как нам кажется, в первую очередь такие свойства, как теплота плавления, теплота сублимации, поверхностное натяжение и т. п. Недостаточность экспериментальных данных не позволяет проверить это предположение во всей полноте, хотя характер зависимости во всех этих случаях намечается совершенно правильный.

Одним из примеров, иллюстрирующих высказанное положение, может служить сделанное нами сопоставление между концентрациями электронного газа  $C_e$ , полученными на основании данных табл. 1, и температурами плавления чистых металлов. На рис. 2 изображе-



Таблица 3

Металл	$n$	$V$	$C_{p,пл}$	$\alpha \cdot 10^6$ см <sup>3</sup> /кг	$\alpha \cdot 10^6$	$D_0 \cdot 10^{-13}$
Li	1	13,0	6,0	8,69	159,2	1,02
Be	1	4,86	4,28	0,794	33,1	1,04
Na	1	22,7	6,84	15,3	210	0,97
Mg	1	14,0	5,90	2,96	76,0	1,02
K	1	45,4	6,76	33,0	251	1,10
Ca	2	7,21	6,10	0,606	24,9	1,01
Sc	1	7,10	6,00	0,587	35,6	1,11
Ti	1	6,63	6,0	0,539	37,3	0,98
V	1	6,60	6,25	0,529	38,8	0,92
Cr	2	9,40	6,10	0,606	24,9	1,01
Mn	1	8,29	6,0	0,361	25,3	1,09
Fe	1	8,87	6,52	0,528	35,4	0,97
Co	1	16,3	6,40	1,95	65,8	0,85
Ni	2	10,9	6,20	0,479	19,8	0,93
Cu	2	9,53	5,92	0,293	13,5	0,99
Zn	1	8,62	6,2	0,268	19,9	1,25
Ga	1	9,12	6,20	0,360	26,7	1,01
Ge	1	17,3	6,3	3,48	83,8	1,05
As	2	21,2	6,15	2,20	40,0	0,86
Se	2	20,0	6,0	1,82	33,3	0,99
Среднее $B_0$ . . .					$1,00_8 \cdot 10^{12}$	
Теорет. $B_0$ . . .					$1,00_5 \cdot 10^{12}$	

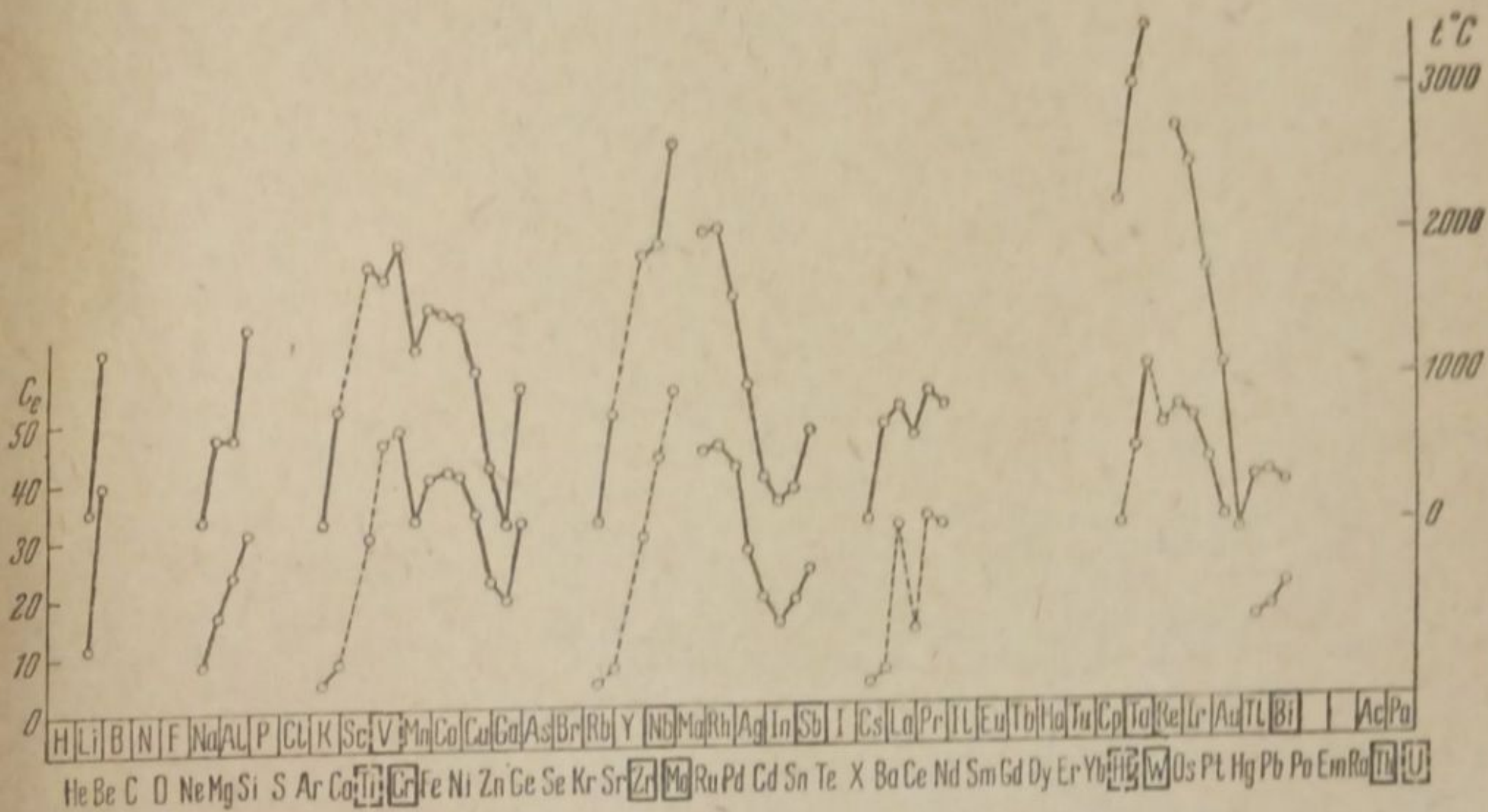


Рис. 2

ны относительные величины электронных концентраций (нижняя кривая) и температуры плавления металлов (верхняя кривая) как функции порядкового номера. Из рассмотрения этого рисунка видно, что в основном кривая температур плавления довольно хорошо воспроизводит кривую электронных концентраций. Полного совпадения хода обеих кривых трудно было бы ожидать ввиду того, что такой сложный процесс, каким, повидимому, является плавление, вряд ли может быть описан одной функцией концентрации электронного газа. Поэтому индивидуальные отклонения кривой темпе-



ратур плавления в некоторых деталях являются вполне естественными. Однако общий характер закономерности остается совершенно несомненным.

Поступило в редакцию  
19 февраля 1938 г.

---

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Slater, Phys. Rev., 35, 509, 1930; 45, 479, 1934.
  2. E. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev., 43, 804, 1933.
  3. P. Gombas, Z. Physik, 94, 473, 1935; 95, 687, 1935.
  4. H. Jensen, Z. Physik, 93, 232, 1935.
  5. H. Bomke, Z. Physik, 91, 40, 1934.
  6. H. Jones, Proc. Roy. Soc., A 147, 396, 1934; 144, 225, 1934.
  7. W. Biltz, Raumchemie d. festen Stoffe, Leipzig, 1934. W. Biltz, F. Weibke, Z. anorg. Chem., 223, 321, 1935.
  8. C. K. Rice, J. Chem. Phys., 649, 1933.
  9. F. Bloch, Z. Physik, 57, 545, 1929; Bethe, Handb. d. Physik, 24/2, S. 485.
-



ТРОЙНАЯ СИСТЕМА БЕНЗОЛ—ТОЛУОЛ—  
НАФТАЛИН

В. М. Кравченко

Изучение условий кристаллизации смесей, состоящих из бензола, толуола и нафталина, представляет, помимо теоретического, также практический интерес. Например, тройная система бензол—толуол—нафталин может быть использована в коксохимической и в связанной с нею азотно-туковой промышленности при решении вопросов очистки коксового газа от нафталина, а также при выделении сырого бензола из коксового газа методом глубокого охлаждения. Как на один из путей борьбы с отложениями нафталина в аппаратуре азотных заводов можно указать на применение толуольно-бензольных смесей для растворения его при низких температурах, с последующей регенерацией растворителя. Эта система должна быть принята во внимание и в случае применения нафталина в качестве третьего компонента для моторного топлива, состоящего из смесей бензола с толуолом.

## Подготовка веществ и метод исследования

Исходные вещества. Бензол и толуол, взятые для работы, соответствовали марке «чистые коксохимические». Прежде чем их применить для исследования, они были подвергнуты двукратной очистке от ненасыщенных и сернистых соединений с помощью серной кислоты удельного веса 1,84. Обработка серной кислотой производилась при обыкновенной температуре с использованием мешалки. Отношение количества кислоты, по весу, к органическим веществам равнялось 1:5. Продолжительность перемешивания при первом и при втором сульфировании была 8 час. После промывки и просушки над хлористым кальцием и металлическим натрием, бензол и толуол были дважды перегнаны (также над металлическим натрием) с шестишариковым дефлегматором. От бензола была отобрана фракция, перегонявшаяся в интервале  $80-80,1^\circ$ , при давлении в 762 мм Hg. Толуол перегонялся в интервале  $110,2-110,5^\circ$  при давлении в 755 мм Hg.

Бензол и толуол после очистки и перегонки показали отрицательные реакции на тиофен и тиотолон — проба с изатином — и на непредельные соединения — проба с серной кислотой. Проверка точки затвердевания толуола показала на кривой охлаждения совершенно четкий горизонтальный участок, соответствовавший температуре  $-95,0^\circ$ . Бензол же был еще подвергнут вымораживанию при температуре  $0-(+2)^\circ$  и опять перегнан в интервале  $0,1^\circ$ , при указанных выше температурах. После перегонки была окончательно установлена его пригодность для работы, путем снятия кривой охлаждения, на которой точке затвердевания соответствовал участок температуры  $+5,5^\circ$ .

Нафталин для работы был взят тоже «чистый коксохимический», сублимированный. Он был испытан на содержание фенолов (кипячением с едким натром) и на содержание неорганических примесей. В обоих случаях реакция получалась отрицательная. Несмотря на то, что качественные реакции показали чистоту имеющегося нафталина, он был еще дважды перегнан; для исследования отобраны фракцию, перегонявшуюся при температуре  $217,9-218^\circ$  и давлении 758 мм, которая после рекристаллизации из спирта показала температуру плавления  $80,0^\circ$ .

Приготовленные таким образом вещества были использованы для изучения гетерогенных равновесий между жидкими и твердыми фазами в тройной системе бензол—толуол—нафталин. Отмеченное в начале настоящей статьи практическое значение данной системы заставило при выработке методики исследования обратить особенное внимание на ту область равновесий, где фазовые превращения протекают при низкой температуре (интервал от 0 до  $-100^\circ$ ).

Методика исследования. В качестве основного метода исследования был избран метод термического анализа, который дополнялся оптическими наблю-



дениями процессов кристаллизации на всем изученном температурном интервале, т. е. от  $+80$  до  $-100^{\circ}$ . Жидкий кислород и жидкий азот использовались в качестве холодильных агентов. Для возможности непосредственного, параллельного с записью кривых охлаждения, наблюдения моментов зарождения первых кристаллов, а также эвтектических остановок при низких температурах были применены специально посеребренные дьюары, имеющие сквозной двусторонний просвет шириной 12—15 мм. В эти дьюары, содержащие жидкий кислород или азот, погружались тоже в специально изготовленных для этой цели маленьких, не серебряных дьюарчиках изучаемые смеси веществ. Маленькие дьюарчики с помощью вакуумной установки эвакуировались до различной степени высокого вакуума, чтобы обеспечить медленный, заранее предусмотренный процесс теплопередачи. Маленькие дьюарчики применялись двух форм: цилиндрические и со сферическим расширением у нижнего конца; последние обеспечивали более равномерный процесс охлаждения изучаемых смесей. Но возможность равномерной теплопередачи и гарантия от местных переохлаждений обеспечивались, главным образом, благодаря применению электромагнитной мешалки с соленоидом. Мешалка помещалась внутри дьюарчика, а соленоид — снаружи его. Реостат, связанный с соленоидом и прерывателем от электромотора, позволял во время опыта регулировать и изменять число колебаний мешалки в значительном интервале — от 5 до 500 в 1 мин. Это имело существенное значение при проведении всех опытов и, в частности, позволяло ускорять процесс растворения при подготовке систем к опыту. Мешалка особенно облегчала работу с большими концентрациями нафталина в температурной области выше  $0^{\circ}$ , когда, прежде чем снимать кривую охлаждения изучаемой смеси, ее нужно было подвергать нагреванию для растворения нафталина; при этом большой дьюар освобождался от холодильного агента и работал, как воздушный термостат с электрическим нагревателем внутри.

Во время опыта маленькие дьюарчики герметично закрывались каучуковой пробкой, через которую проходила термопара или термометр. Общая схема установки дана на рис. 1.

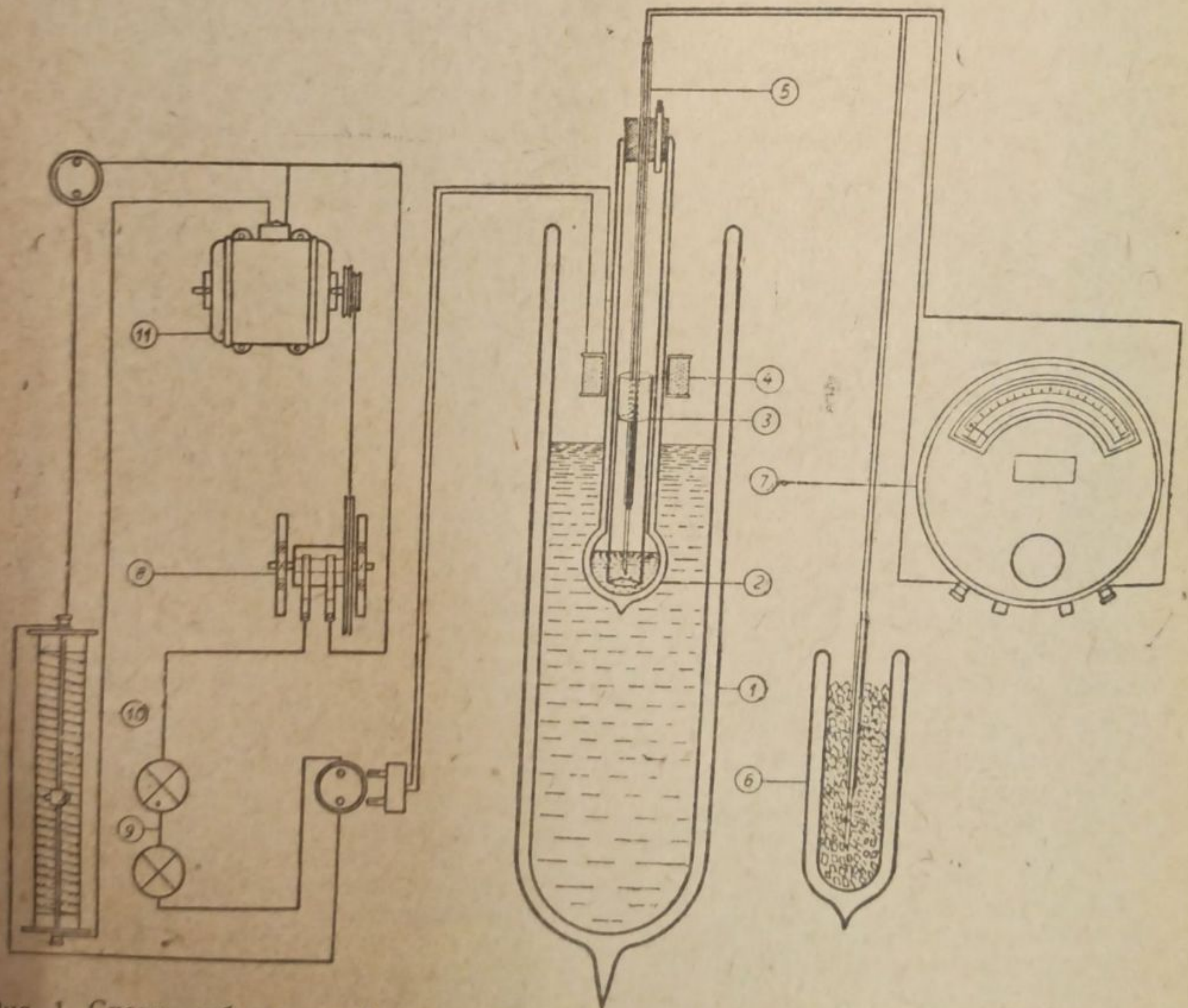


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения равновесий между твердыми и жидкими фазами при низких температурах. 1 — дьюар с жидким кислородом или азотом, 2 — маленький дьюарчик с навеской изучаемого вещества, 3 — электромагнитная мешалка, 4 — соленоид, 5 — термопара, 6 — нулевая точка термопары, 7 — гальванометр, 8 — прерыватель электрического тока, проходящего через соленоид, 9 — ламповый реостат, 10 — проволочный реостат, 11 — электромотор для прерывателя



Изучаемые смеси веществ как при работе с двойными системами, так при проведении опытов с тройной системой всегда осуществлялись с отдельными навесками компонентов. Методом присадки совершенно не пользовались. Навески исследуемых веществ брались непосредственно в маленьких дьюарчиках, для удобства взвешивания которых на левой чашке обычных аналитических весов были сделаны два больших съемных алюминиевых кольца. Контрольные взвешивания до и после опытов даже для смесей, подвергавшихся предварительному нагреванию до  $+70^\circ$  (с 90% нафталина), показали расхождения в весе, не превышавшие  $0,10-0,15\%$ , причем в это расхождение включается и то относительно ничтожное количество смеси, которое остается в силу смачивания на конце термопары при вынимании ее из дьюарчика в конце опыта.

Определение температур кристаллизации. Измерение температуры производилось, главным образом, с помощью термопары железо — константан и стрелочного гальванометра, хотя в отдельных случаях одновременно с показаниями гальванометра температура измерялась проверенным ртутным термометром с делениями до  $0,1^\circ$ . Термопара составлялась из проволоки  $0,4$  мм, во время градуировки и работы спай ее ничем не изолировался, а непосредственно погружался в изучаемую систему (только при градуировке по ртути сплав помещался в стеклянный капилляр). Градуирование шкалы гальванометра было произведено в начале работы, а затем на всем протяжении исследования градуировка периодически проверялась, причем изменений обнаружено не было. Для градуирования в интервале  $0+100^\circ$  применялись: точка кипения воды  $+100^\circ$ , точки плавления нафталина  $+80^\circ$  и таяния льда  $0^\circ$ . Для градуирования в интервале  $0-100^\circ$  применялись кроме точки таяния льда, точка плавления эвтектики — лед и  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = -21,2^\circ$ , точка плавления ртути  $-38,9^\circ$ , точка плавления хлороформа  $-63,3^\circ$ , точка плавления толуола  $-95^\circ$ , точка плавления сероуглерода  $-112^\circ$ . Использованный гальванометр имел сопротивление  $100 \Omega$  и чувствительность  $1^\circ = 53 \cdot 10^{-6} \text{V}$ , что в интервале  $0+100^\circ$  обеспечивало среднее значение  $1^\circ$  на  $0,90$  деления шкалы, а в интервале  $0-100^\circ$  чувствительность была несколько ниже, а именно  $1^\circ = 0,80$  деления шкалы. Указанные соотношения обеспечили возможность наблюдения колебаний температуры порядка  $0,1-0,2^\circ$ .

При проведении опытов за начало кристаллизации принималась конечная остановка обратного (после переохлаждения) движения стрелки гальванометра или столбика ртути термометра. Одновременно первая остановка всегда проверялась оптическим методом по появлению кристаллов. В большинстве наших опытов первая остановка на кривых охлаждения наступала после незначительного переохлаждения, последнее начинало сказываться более резко в области концентраций толуола, превышающих  $50\%$ , и весьма сильно затрудняло исследование смесей, содержащих более  $80\%$  толуола. Выше уже отмечено, что регулирование интенсивности перемешивания изучаемых смесей было способом борьбы с переохлаждением, в отдельных же случаях кристаллизация вызывалась путем введения в переохлаждающую смесь минимальных кристалликов бензола или толуола, полученных замораживанием капель этих веществ в капиллярных трубках.

### Результаты исследования

Гетерогенные равновесия в тройной системе бензол — толуол — нафталин состоят из равновесий в собственно тройной системе и из равновесий в ограничивающих ее бинарных системах: бензол — толуол, бензол — нафталин, толуол — нафталин.

Каждая из перечисленных бинарных систем уже подвергалась исследованию с различной степенью полноты и точности. В настоящей работе было признано необходимым проверить имеющийся в литературе материал о системах бензол — нафталин и бензол — толуол и дополнить имеющиеся только до температуры  $-26^\circ$  данные о системе толуол — нафталин. Полученные для бинарных систем цифры позволили, с одной стороны, апробировать принятый нами способ исследования и заготовленные для тройной системы вещества, с другой стороны, являются результатами, критически проверенными с точки зрения единой методики, которые могут быть использованы нашей промышленностью.

Бинарная система бензол — толуол. В табл. 1 и на рис. 2 приведены температуры начала кристаллизации и температуры эвтектических остановок для смесей бензола с толуолом. Хотя бинарная система бензол — толуол ранее изучалась, но имеющиеся материалы друг с другом не совпадают и потому вызывают сомнения в их правильности. Гарелли и Монтанари<sup>1</sup> получили только 3 точки на ветви кристаллизации бензола. Робер<sup>2</sup> и позднее Митсукири



и Накатсуки<sup>3</sup> приводят полные диаграммы кристаллизации системы бензол — толуол; их цифры также помещены в табл. 1. Обращает на себя внимание резкое расхождение данных указанных двух исследований, особенно в области концентраций толуола, превышающих 50%. Например, температуры начала кристаллизации разнятся у смесей бензола с толуолом, составленных в отношении (в вес. %): 50:50 — на 5°, 40:60 — на 10°, 30:70 — на 17°, и, наконец, максимальная разница обнаруживается для смеси, состоящей из 20% бензола и 80% толуола, где она достигает 23°, т. е. составляет почти 25% от всего изученного температурного интервала — между температурами плавления бензола и толуола. Величины, полученные в настоящем исследовании, занимают промежуточное место между данными цитированных двух работ, причем из хода нашей кривой видно, что она больше приближается к данным Робера, нежели к кривой японских авторов. Изученные нами на половине протяжения кривой кристаллизации бензола и в двух опытах на кривой кристаллизации толуола температуры эвтектических остановок подтверждают правильность най-

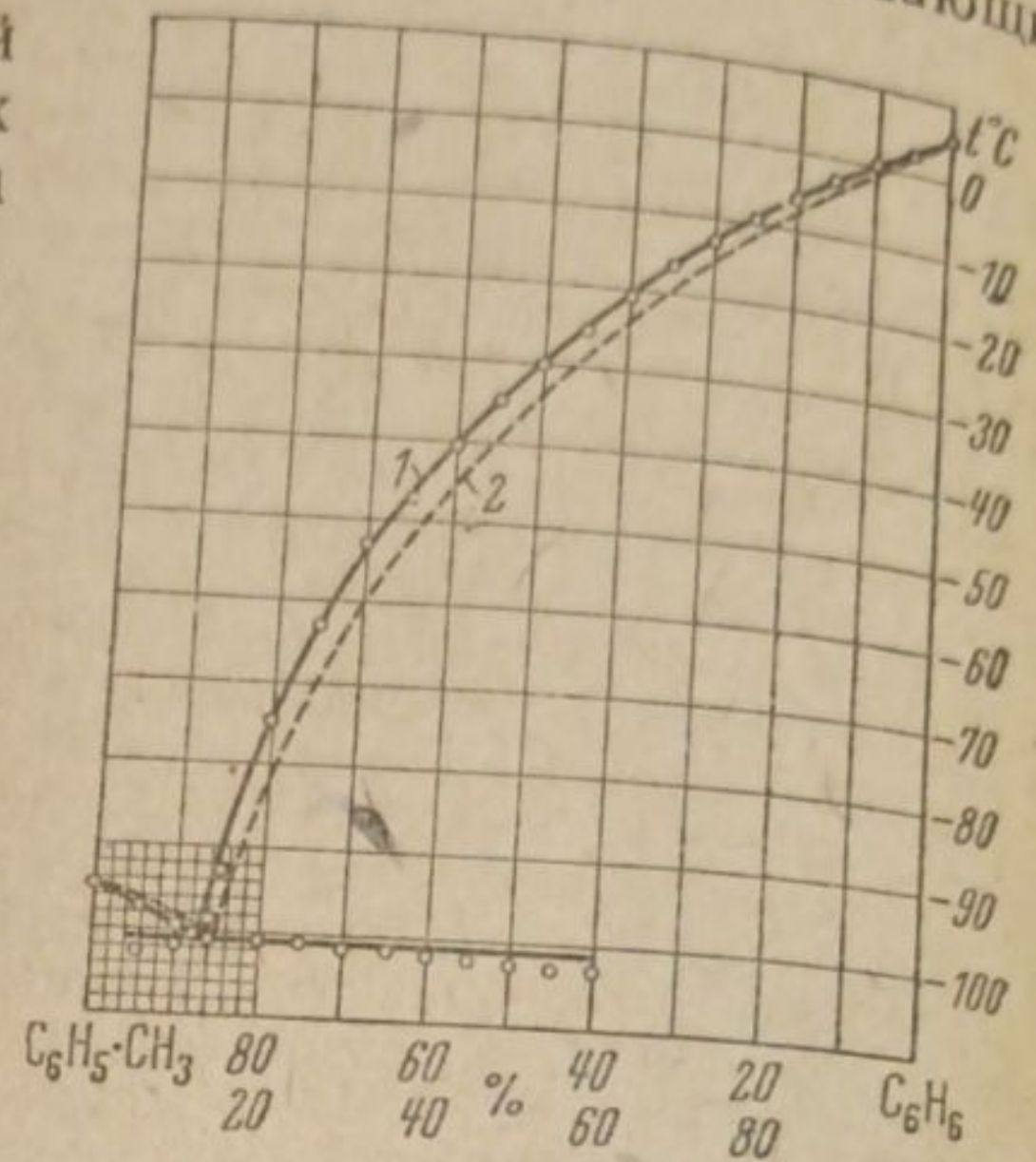


Рис. 2. Фазовые равновесия жидкость — твердое в системе бензол — толуол; 1 — в вес. %, 2 — в мол. %

Таблица 1  
Фазовые равновесия жидкость — твердое в бинарной системе бензол — толуол

№ опытов	Данные автора				Робер		Митсукири и Накатсуки	
	Весовые % бензола	Молярные % бензола	Температура в °С		Весовые % бензола	Температура в °С. Начало кристаллизации	Весовые % бензола	Температура в °С. Начало кристаллизации
			Начало кристаллизации	Кристаллизация эвтектики				
1	100,00	100,00	+ 5,5	—	100,0	+ 5,45	100,0	+ 5,5
2	95,12	95,80	+ 2,8	—	95,0	+ 2,8	85,2	+ 2,6
3	90,22	92,90	— 0,2	—	90,0	0,0	69,85	— 14,7
4	84,87	86,92	— 2,9	—	85,0	— 2,5	60,15	— 21,4
5	80,17	82,60	— 5,8	—	80,0	— 6,0	49,80	— 33,6
6	75,11	78,00	— 9,6	—	75,0	— 9,5	33,20	— 61,4
7	69,92	72,75	— 12,8	—	70,0	— 12,8	20,42	— 92,6
8	65,10	68,70	— 16,3	—	65,0	— 16,5	18,88	— 94,0
9	60,06	64,00	— 20,8	— 103,0	60,0	— 20,5	15,26	— 101,3
10	54,88	58,85	— 25,5	— 103,0	55,0	— 24,8	13,58	— 103,0
11	49,90	54,00	— 30,0	— 102,9	50,0	— 29,4	12,20	— 103,0
12	45,00	49,15	— 34,8	— 102,0	45,0	— 34,3	9,47	— 102,2
13	40,15	44,20	— 40,5	— 102,0	40,0	— 39,6	5,86	— 99,7
14	35,24	39,12	— 47,2	— 102,0	35,0	— 45,4	3,27	— 97,4
15	30,20	33,80	— 55,0	— 102,0	30,0	— 51,8	0	— 95,4
16	25,01	28,28	— 64,0	— 101,5	25,0	— 58,0	—	—
17	19,90	22,60	— 78,0	— 101,0	20,0	— 67,4	—	—
18	15,05	17,30	— 93,00	— 101,0	15,0	— 80,0	—	—
19	14,13	16,24	— 99,00	— 101,0	12,0	— 99,8	—	—
20	12,35	14,28	— 100,6	— 100,6	5,0	— 96,0	—	—
21	10,21	11,95	— 100,2	— 102,0	0,0	— 95,0	—	—
22	5,65	6,60	— 97,8	— 103,3	—	—	—	—
23	0	0	— 95,0	—	—	—	—	—



денной эвтектической точки (12,35 вес. % бензола, 87,65 вес. % толуола при температуре  $-100,6^{\circ}$ ).

Эвтектические остановки на кривых охлаждения перестали обнаруживаться у смесей, содержащих со стороны бензольной ветви диаграммы больше 60 вес. % бензола и со стороны толуольной ветви диаграммы больше 95 вес. % толуола.

Бинарная система толуол — нафталин. Эта система уже была предметом нескольких исследований. К. Шпейерс<sup>4</sup> получил только четыре точки на ветви кристаллизации нафталина.

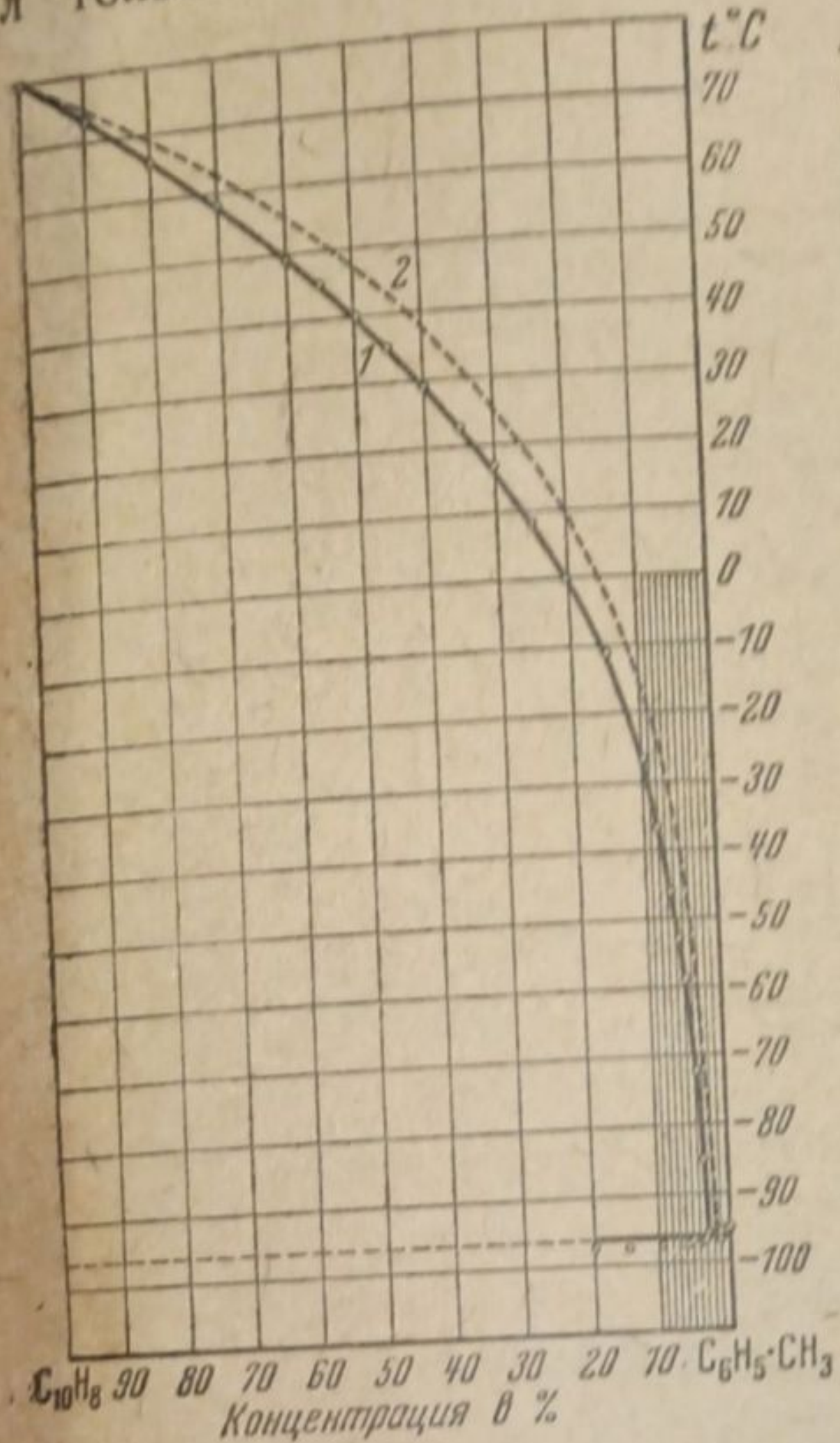


Рис. 3. Фазовые равновесия жидкость — твердое в системе толуол — нафталин; 1 — в вес. %, 2 — в мол. %.

Этар<sup>5</sup> и Шредер<sup>6</sup> приводят около десяти цифр, относящихся к растворимости нафталина в толуоле при температурах выше  $+10^{\circ}$ . Более подробна работа Уорда<sup>7</sup>, изучавшего растворимость нафталина в толуоле в температурном интервале  $-15 + 67,4^{\circ}$ . В работах Шлепфера и Флакса<sup>8</sup>, а также Родес и Эйзенгауера<sup>9</sup>, изучалась система нафталин — толуол при температурах  $+50 - 25^{\circ}$ . Следует отметить, что Родес и Эйзенгауер пользовались при работе толуольной фракцией, полученной из сырого коксохимического бензола, перегонявшейся в интервале  $+107 + 109,2^{\circ}$ , причем растворимость нафталина в полученном таким образом толуоле весьма мало отличается от растворимости нафталина в чистом толуоле, применявшемся другими исследователями. Что касается методики, то указанные работы были частично выполнены термостатическим методом, с последующим анализом раствора на нафталин с помощью пикриновой кислоты, частично оптическим методом Алексеева<sup>10</sup> и Шредера<sup>6</sup>. Родес и Эйзенгауер в своей работе большинство данных получили прямым визуальным методом, который они сравнили, в нескольких случаях, с термостатическим методом, и получили удовлетворительное совпадение результатов даже при 50% нафталина в растворе.

Как показывает обзор указанных выше работ, большинство имеющихся в литературе данных, относящихся к системе толуол — нафталин, ограничивается температурной областью, не поднимающейся выше  $+50^{\circ}$  и не опускающейся ниже  $-26^{\circ}$ . Это побудило в настоящем исследовании при проверке всей системы обратить особое внимание на низкотемпературный участок диаграммы и отыскать эвтектику. Табл. 2 и рис. 3 содержат данные для температур начала кристаллизации смесей толуола с нафталином. Вследствие небольшого процента нафталина в толуоле, отвечающего эвтектической смеси, и склонности смесей, богатых толуолом, к переохлаждению, температуры эвтектических остановок на всем протяжении диаграммы в настоящей работе не определялись и ограничили для этой цели только опытами с навесками, приближающимися по концентрации нафталина к эвтектической смеси, которая, как это нами установлено, вы-



Таблица 2  
Фазовые равновесия жидкость — твердое в бинарной системе толуол — нафталин

№ опытов	Данные автора				Уорд		Шлепфер и Флэкс		Родес и Эйзенгауер	
	Весовые % нафталина	Молярные % нафталина	Температура в °С		Весовые % нафталина	Температура в °С. Начало кристаллизации	Весовые % нафталина	Температура в °С. Начало кристаллизации	Весовые % нафталина	Температура в °С. Начало кристаллизации
			Начало кристаллизации	Эвтектическая оставка						
1	100,00	100,00	80,0	—	79,50	67,4	51,10	41,0	48,8	40,0
2	90,96	87,90	73,2	—	72,20	60,0	43,51	33,0	45,9	36,4
3	80,14	74,00	65,0	—	67,80	52,0	36,10	24,0	42,8	32,5
4	70,00	62,80	58,0	—	62,00	50,0	28,70	15,5	39,4	28,6
5	59,80	51,65	48,2	—	56,35	45,0	24,02	9,2	35,5	24,3
6	55,10	46,80	44,5	—	50,05	40,0	21,13	5,2	33,3	21,6
7	49,50	41,40	40,2	—	44,15	35,0	19,03	0,0	31,0	19,3
8	45,22	37,30	34,3	—	42,80	30,0	15,02	— 9,0	28,6	15,2
9	40,07	33,05	29,0	—	36,70	25,0	11,66	— 19,0	25,9	11,6
10	35,13	28,10	23,0	—	32,42	20,0	9,19	— 26,0	23,1	6,9
11	30,12	23,63	15,9	—	25,35	10,0	—	—	20,0	0,0
12	25,06	19,30	8,0	—	20,00	0	—	—	13,0	— 15,0
13	20,30	15,48	— 0,2	98,0	13,04	— 15,0	—	—	—	—
14	15,10	11,34	— 11,3	98,0	—	—	—	—	—	—
15	10,12	7,52	— 26,6	— 98,0	—	—	—	—	—	—
16	7,05	5,22	— 46,1	— 97,5	—	—	—	—	—	—
17	5,97	4,30	— 55,0	— 97,5	—	—	—	—	—	—
18	5,10	3,80	— 59,0	— 97,5	—	—	—	—	—	—
19	4,00	2,90	— 72,5	— 97,0	—	—	—	—	—	—
20	3,51	2,40	— 85,0	— 96,5	—	—	—	—	—	—
21	3,00	2,18	— 96,0	— 96,0	—	—	—	—	—	—
22	1,61	1,17	— 95,5	— 96,5	—	—	—	—	—	—
23	0	0	— 95,0	—	—	—	—	—	—	—

кристаллизуется при температуре  $-96,0^{\circ}$  и отвечает составу 3,00% нафталина и 97,00% толуола (по весу).

Сравнение цифр, полученных в настоящей работе, с данными других исследователей показывает хорошее совпадение результатов в области температур  $-25 \div 80^{\circ}$ ; отрезок кривой кристаллизации нафталина, построенный на основании наших данных для температурной области ниже  $-25^{\circ}$ , плавно сливается с отрезком той же кривой, проходящим в области более высоких температур.

Бинарная система бензол—нафталин. По сравнению с толуольно-бензольной и толуольно-нафталиновой системами, система бензол—нафталин является наиболее легко доступной для изучения, она не требует применения температур ниже  $-5^{\circ}$ , и оба ее компонента в сочетании друг с другом при надлежащем перемешивании почти не склонны к переохлаждению. В литературе можно найти описание около 10 работ, посвященных изучению системы бензол—нафталин, но большинство из них ограничивается установлением кривой кристаллизации нафталина из бензола (да и то в ряде работ эта кривая установлена неполностью). В 2—3 работах приводятся состав и температура кристаллизации эвтектики, но ни в одной из просмотренных нами статей нет указаний о продвижении и положении эвтектических остановок на кривых охлаждения смесей бензола с нафталином, отличных от эвтектического состава. Таким образом можно считать, что в литературе для системы бензол—нафталин до последнего времени приводилась только кри-



вая ликвидуса. Результаты нескольких предыдущих исследований мы поместили в табл. 3. Наиболее детальное изучение обеих вет-

Таблица 3

Фазовые равновесия жидкость — твердое в бинарной системе бензол — нафталин

№ опытов	Данные автора				Уорд		Шлепфер и Флакс		Пикеринг	
	Весовые %, нафт. талина	Молярные %, нафталина	Температура в °С		Весовые %, нафт. талина	Температура в °С Начало кристаллизации	Весовые %, нафт. талина	Температура в °С Начало кристаллизации	Весовые %, нафт. талина	Температура в °С Начало кристаллизации
			Начало кристаллизации	Кристаллизация эвтектики						
1	0	0	+ 5,5	—	21,85	0	21,23	— 5,0	0,46	5,32
2	5,06	3,15	+ 3,3	— 3,7	24,82	5	23,10	0	0,92	5,12
3	10,38	6,58	+ 1,1	— 3,7	28,03	10	25,29	5,2	1,77	4,78
4	12,66	8,10	0	— 3,7	31,95	15	27,84	9,2	2,85	3,22
5	14,63	9,47	— 1,0	— 3,6	35,85	20	32,98	16,0	3,56	3,04
6	18,26	11,96	— 2,5	— 3,6	40,03	25	37,19	21,0	5,56	2,80
7	20,20	13,40	— 3,6	— 3,6	44,85	30	46,05	31,0	7,25	2,46
8	21,18	14,06	— 3,5	— 3,6	50,00	35	56,20	41,0	10,21	+ 1,15
9	25,04	16,90	+ 4,0	— 3,8	54,70	40			15,00	— 1,02
10	30,00	20,70	10,6	— 3,8	59,60	45	Шредер		17,93	— 2,38
11	35,10	24,80	17,2	— 3,9	66,00	50			20,12	— 3,32
12	40,01	28,80	23,0	— 4,0	71,85	55	92,2	74,0	22,74	— 2,74
13	44,91	33,20	28,5	—	77,30	60	82,9	65,0	29,95	9,95
14	50,12	37,90	34,2	— 4,2	82,50	65	78,4	61,0	35,86	15,86
15	55,08	42,75	39,6	—	88,30	70	56,9	42,0	42,84	22,84
16	59,81	47,60	44,5	— 4,0	—	—	50,1	35,0	49,00	29,00
17	65,00	53,10	49,0	—	—	—	36,7	21,0	54,27	34,27
18	70,19	59,00	54,0	— 3,6	—	—	—	—	61,62	41,62
19	75,10	64,85	58,2	—	—	—	—	—	69,79	49,79
20	80,14	71,10	62,2	— 4,2	—	—	—	—	75,11	55,11
21	85,01	77,70	67,0	—	—	—	—	—	81,20	61,20
22	89,92	84,60	71,0	— 5,0	—	—	—	—	90,08	70,08
23	95,00	92,10	76,5	— 5,8	—	—	—	—	94,55	74,53
24	100,00	100,00	80,0	—	—	—	—	—	—	—

вей кривой ликвидуса системы бензол — нафталин было произведено по методу Алексеева Пикерингом<sup>11</sup>. Среди приводимых им температур начала кристаллизации 50 различного состава смесей нафталина с бензолом можно найти эвтектическую температуру, равную — 3,32° и отвечающую концентрациям: 20,12 вес. % нафталина и 79,88 вес. % бензола. Шредер, усовершенствовавший метод Алексеева и почти одновременно с Пикерингом изучавший растворимость нафталина в бензоле, дает меньшие величины значений последней, чем у Пикеринга. Последующие (спустя примерно 35 лет) исследования Уорда<sup>7</sup> и Шлепфера и Флакса<sup>8</sup> подтверждают данные Шредера. Шлепфер и Флакс изучали растворимость нафталина термостатическим методом с последующим анализом раствора с помощью пикриновой кислоты. Они приводят, наряду с большинством вероятных значений температур кристаллизации нафталина, одну сомнительную величину, равную — 5°. Для 21,23 % вес. нафталина эта точка в системе бензол — нафталин невозможна, так как даже эвтектика лежит примерно на 1,5° выше. В табл. 3 и на рис. 4 мы приводим результаты нашего исследования системы бензол — нафталин. Во всех опытах мы пытались определять не только температуры начала кристаллизации, но и температуры кристаллизации эвтектики;



последние нами прослежены под обеими ветвями кристаллизации вплоть до составов, отличающихся только на 5% от чистого компонента как со стороны бензола, так и со стороны нафталина.

Наблюдавшиеся нами эвтектические остановки на кривых кристаллизации позволили установить, что эвтектика в системе бензол—нафталин кристаллизуется при температуре  $-3,6^\circ$  и имеет состав: нафталина 20,20 вес. %, бензола 79,80 вес. %. Эти координаты эвтектики в системе бензол—нафталин довольно близко совпадают с результатами Пикеринга.

Тройная система бензол—толуол—нафталин. Все опыты с тройной системой, так же как и при изучении двойных систем, были осуществлены с отдельными навесками. Соотношение количеств компонентов в отдельных навесках изменялось по правилу сохранения постоянного отношения двух компонентов, последними были приняты бензол и толуол. На равностороннем треугольнике, вершины которого отвечали 100% концентрации каждого из трех компонентов системы, т. е. бензола, толуола и нафталина, были проведены девять секущих из вершины, соответствовавшей 100% нафталина, на линию бинарной системы бензол—толуол, что давало на последней сечения через каждые 10 вес. %. Точки, определяющие состав тройных навесок отдельных опытов, теоретически должны были расположиться на секущих, практически же, несмотря на возможную тщательность работы, в первых четырех разрезах они раздвинуты (правда, всего максимум на 0,5%) по обе стороны от секущих. В этих разрезах навески составлялись из отдельных взвешиваний каждого из трех компонентов. Для последующих пяти разрезов предварительно готовились смеси двух компонентов в постоянном отношении и естественно, что в этих опытах все точки не отклонялись от секущих.

Первые два опыта, № 1 и 2 в табл. 4, были произведены со смесями, не расположенными на линиях основных секущих разрезов; эти опыты позволили установить две изотермы ( $+1^\circ$  и  $-2,5^\circ$ ) кристаллизации бензола на его поле в тройной системе.

Результаты всех опытов по изучению тройной системы бензол—толуол—нафталин собраны в табл. 4 и на рис. 5 на двух концентрационных треугольниках, вычерченных по методу Розебума, на одном в весовых (5б) и на втором—в молярных процентах (5а).

Изучение тройной системы по основным разрезам было начато с определения линии двойной эвтектики, разделяющей поля кристаллизации нафталина и бензола, занимающих в сумме больше 90% поверхности кристаллизации всей системы. В смесях, относительно близких по составу к линиям двойных эвтектик, в каждом опыте на кривых температура—время определялись две остановки: первая, соответствующая началу кристаллизации одного из компонентов

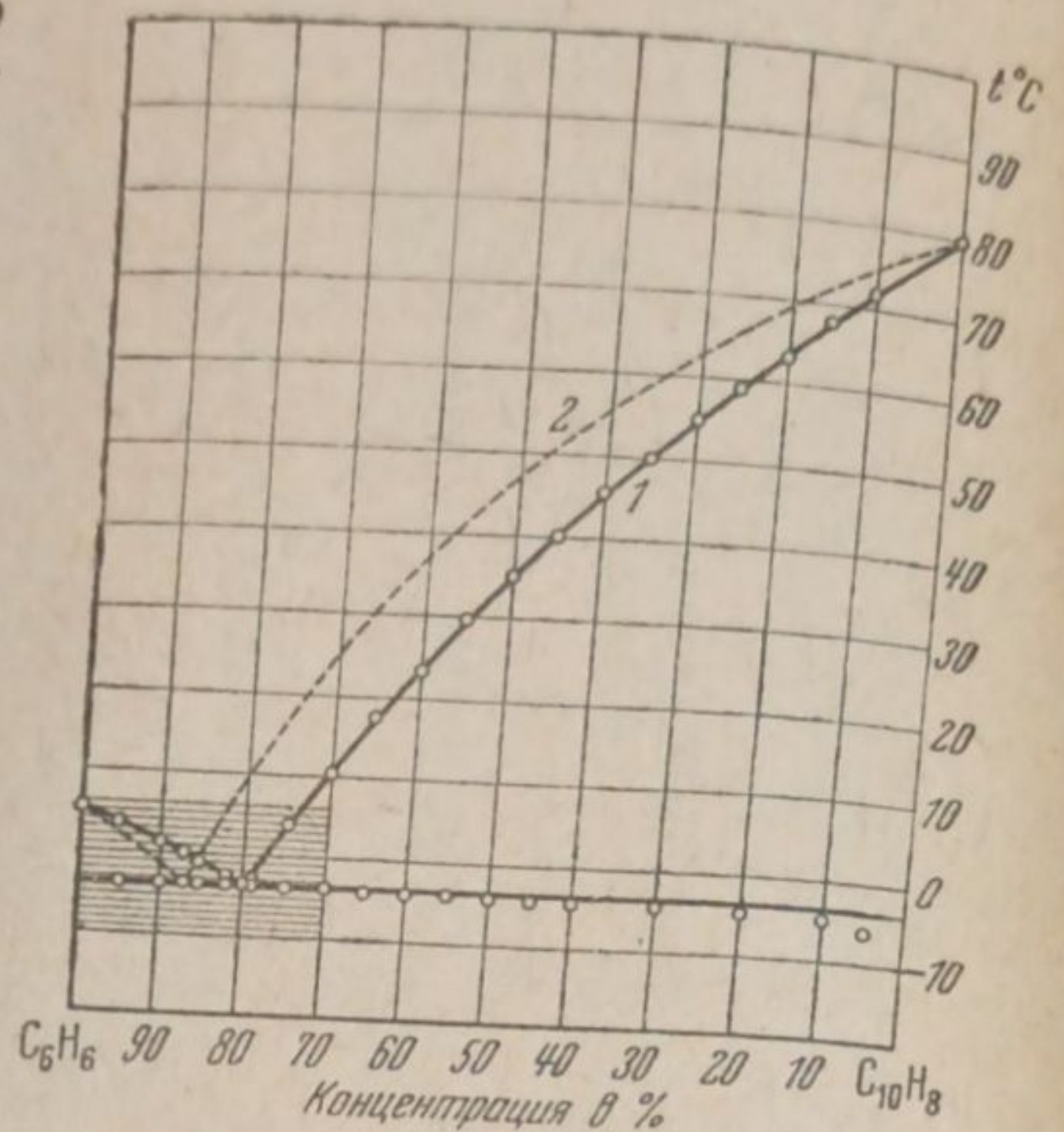


Рис. 4. Фазовые равновесия жидкость—твердое в системе бензол—нафталин; 1—в вес. %, 2—в мол. %



Таблица 4

Фазовые равновесия жидкость — твердое в тройной системе бензол — толуол — нафталин

№ опыта	Весовые %			Молярные %			Температура в °С	
	нафталин	бензол	толуол	нафталин	бензол	толуол	начало кристаллизации	кристаллизация эвтектики
	2	3	4	5	6	7	8	9
1								
2	9,60 14,85	84,90 80,15	5,50 5,00	6,2 9,7	88,9 85,7	4,9 4,6	+ 1,0 - 2,4	—

Разрез 1-й — отношение концентраций бензола к толуолу 90:10 вес. %

3	10,00	80,85	9,15	6,4	85,4	8,2	- 2,6	- 5,3
4	11,52	79,48	9,00	7,4	84,4	8,2	- 3,2	- 5,8
5	14,10	77,20	8,70	9,2	82,9	7,9	- 4,0	- 5,5
6	15,20	76,30	8,50	10,0	82,4	7,6	- 5,3	- 5,3
7	18,40	73,40	8,20	12,3	80,2	7,5	- 3,8	- 6,0
8	21,55	70,49	7,96	14,6	78,1	7,3	- 0,8	- 6,0
9	30,06	62,82	7,12	21,1	72,0	6,9	+11,0	—

Разрез 2-й — отношение концентраций бензола к толуолу 80:20 вес. %

10	6,82	74,44	18,74	4,3	78,8	16,9	- 8,0	-12,0
11	10,12	71,70	18,18	6,6	77,3	16,1	- 9,6	-11,8
12	13,20	69,40	17,40	8,7	75,3	16,0	-11,5	-11,5
13	16,30	66,90	16,80	10,9	73,5	15,6	-10,0	-12,2
14	21,00	63,00	16,00	14,4	70,4	15,2	- 0,5	—
15	29,20	56,50	14,30	21,2	67,4	11,4	+10,2	—
16	38,30	49,00	12,70	29,1	58,9	12,0	+23,0	—

Разрез 3-й — отношение концентраций бензола к толуолу 70:30 вес. %

17	5,10	66,30	28,60	3,3	70,9	25,8	- 5,0	-18,0
18	9,06	63,54	27,40	5,9	68,9	25,2	-16,6	-17,8
19	12,38	61,32	26,30	8,3	67,3	24,4	-17,5	-17,5
20	14,50	59,80	25,70	9,8	66,2	24,0	-13,0	-18,0
21	20,80	55,00	24,20	14,4	62,5	23,1	+ 0,6	—
22	29,00	49,75	21,25	20,1	58,2	21,7	+10,5	—
23	38,14	43,16	18,70	28,2	52,4	19,4	+22,0	—
24	48,12	37,23	15,65	37,4	48,5	14,1	+33,7	—
25	58,30	28,90	12,80	47,4	38,2	13,4	+44,0	—
26	69,16	21,40	9,44	58,9	29,9	11,2	+54,0	—
27	79,20	14,80	6,00	70,9	21,7	7,4	+62,0	—

Разрез 4-й — отношение концентраций бензола к толуолу 60:40 вес. %

28	7,00	55,75	37,25	4,7	60,9	34,4	-22,8	-23,6
29	9,07	54,33	36,60	6,1	59,8	34,1	-23,6	-23,6
30	13,10	52,15	34,75	8,9	58,2	32,9	-13,0	-24,0
31	29,05	42,40	28,55	22,2	53,0	24,8	+11,0	—

Разрез 5-й — отношение концентраций бензола к толуолу 50:50 вес. %

32	3,94	48,03	48,03	2,6	52,7	44,7	-31,3	-32,6
33	6,94	46,53	46,53	4,7	51,6	43,7	-32,5	-32,5
34	7,40	46,30	46,30	5,0	51,4	43,6	-33,5	-33,8
35	9,26	45,37	45,37	6,3	50,7	43,0	-26,0	-33,2
36	12,62	43,69	43,69	8,6	49,4	42,0	-14,2	-34,0



(продолжение табл. 4)

№ опытов	Весовые %			Молярные %			Температура в °С	
	нафталин	бензол	толуол	нафталин	бензол	толуол	начало кристаллизации	кристаллизация эвтектики
	2	3	4	5	6	7	8	9
37	20,26	39,87	39,87	14,4	46,4	39,2		
38	28,30	35,85	35,85	20,7	42,9	36,4	+ 0,4	
39	37,00	31,50	31,50	27,8	39,0	33,2	+ 10,2	
40	47,80	26,10	26,10	37,8	33,8	28,4	+ 23,1	
41	56,96	21,52	21,52	46,6	29,0	24,4	+ 34,4	
42	68,00	16,00	16,00	58,4	22,5	19,1	+ 44,8	
43	78,65	10,67	10,68	70,8	15,8	13,4	+ 53,7	
44	90,00	5,00	5,00	85,7	7,7	6,6	+ 62,2	
							+ 73,0	

Разрез 6-й — отношение концентраций бензола к толуолу 40:60 вес. %

45	5,00	38,00	57,00	3,4	42,5	54,1	- 43,1	- 43,2
46	6,30	37,46	56,24	4,3	42,0	53,7	- 43,2	- 43,2
47	7,55	36,96	55,49	5,2	41,7	53,1	- 38,0	- 45,0
48	9,48	36,20	54,32	6,5	41,1	52,4	- 25,0	- 45,4
49	28,00	28,80	43,20	21,0	34,0	45,0	+ 10,2	-

Разрез 7-й — отношение концентраций бензола к толуолу 30:70 вес. %

50	4,10	28,76	67,14	2,9	32,6	64,5	- 56,8	- 58,0
51	5,43	28,37	66,20	3,7	32,4	63,9	- 57,3	- 57,3
52	6,55	28,05	65,40	4,6	32,4	63,0	- 48,7	- 58,0
53	8,32	27,50	64,18	5,9	31,6	62,5	- 39,0	- 58,7
54	10,06	27,04	62,90	7,0	31,7	61,3	- 26,3	- 60,8
55	13,00	26,10	60,90	9,3	30,5	60,2	- 15,0	-
56	20,20	23,95	55,85	14,8	28,8	56,4	+ 0,5	-
57	27,60	21,73	50,67	20,6	26,7	52,7	+ 11,0	-
58	36,10	19,18	44,72	27,8	24,3	47,9	+ 22,4	-

Разрез 8-й — отношение концентраций бензола к толуолу 20:80 вес. %

59	2,25	19,55	78,20	1,6	22,4	76,0	- 78,6	- 79,0
60	3,50	19,30	77,20	2,6	22,2	75,2	- 79,0	- 79,0
61	4,74	19,07	76,19	3,3	22,1	74,6	- 67,5	- 79,0
62	7,00	18,60	74,40	4,9	21,6	73,5	- 48,8	- 80,6
63	10,55	17,88	71,57	7,6	21,0	71,4	- 25,4	- 80,8
64	14,06	17,20	68,74	10,2	20,4	69,4	- 13,1	-
65	20,02	16,00	63,98	14,8	19,4	65,8	+ 0,8	-
66	27,10	14,58	58,32	20,5	18,0	61,5	+ 9,7	-
67	35,00	13,00	52,00	27,2	16,6	56,2	+ 22,0	-
68	45,12	10,98	43,90	36,3	14,5	49,2	+ 33,8	-
69	56,06	8,74	35,20	46,9	12,0	41,1	+ 45,0	-
70	67,20	6,40	26,40	58,9	9,0	32,1	+ 54,1	-
71	78,18	4,36	17,46	71,4	6,5	22,1	+ 62,0	-

Разрез 9-й — отношение концентраций бензола к толуолу 10:90 вес. %

72	1,86	9,44	88,70	1,3	11,1	87,6	-101,0	-101,0
73	3,66	9,74	86,60	2,6	11,4	86,0	- 81,2	-101,2
74	7,12	9,33	83,55	5,1	11,0	83,9	- 47,8	-101,0
75	14,02	8,60	77,38	10,3	10,4	79,3	- 13,5	-
76	20,00	8,00	72,00	15,0	9,8	75,2	0,0	-
77	27,13	7,27	65,60	20,8	9,2	70,0	+ 10,2	-

Дополнительные опыты в области тройной эвтектики

78	2,15	12,85	85,00	1,5	15,1	83,4	-100,5	-101,7
79	2,00	11,00	87,00	1,5	12,8	85,7	-103,0	-103,0
80	3,30	10,83	85,87	2,4	12,6	85,0	- 85,6	-103,0



системы, вторая, отвечающая моменту выделения двойной эвтектики. Точная температура, соответствующая выделению двойной эвтектики в каждом разрезе треугольника, определялась из ряда наблюдений за постепенным понижением температуры начала кристаллизации как по ветви бензола, так и по ветви нафталина; это явление совпадало с

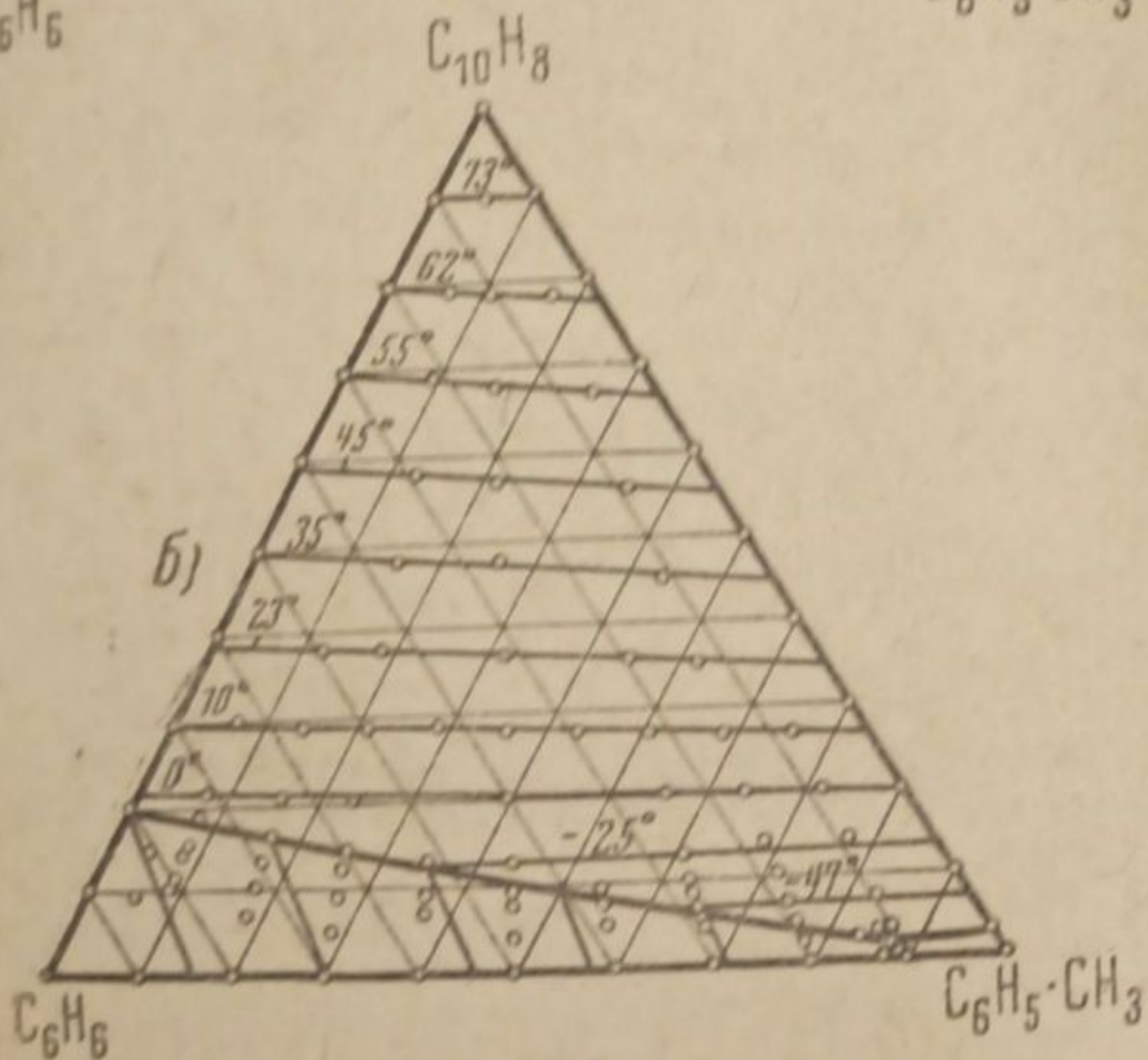
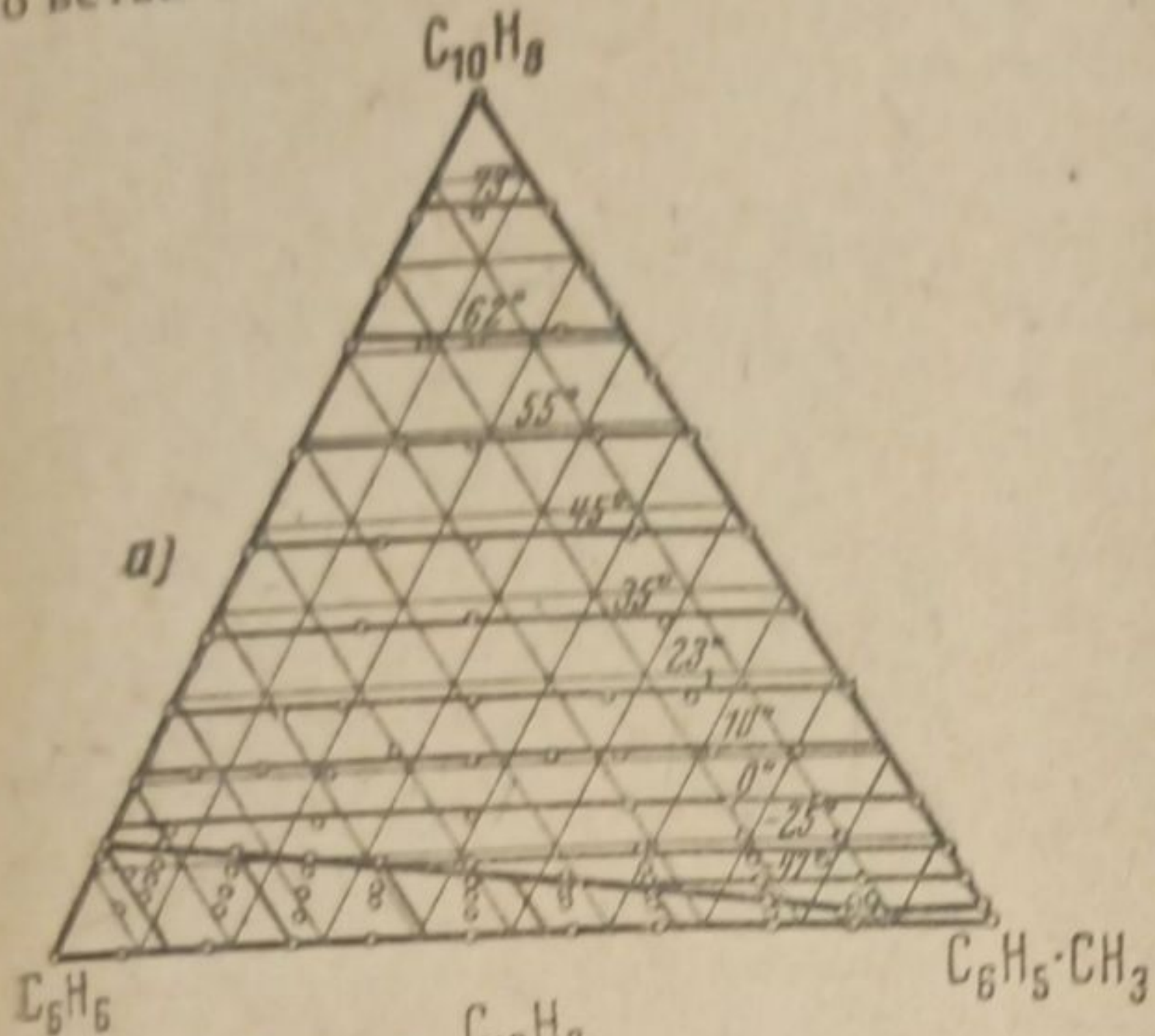


Рис. 5. Фазовые равновесия жидкость — твердое в системе бензол — толуол — нафталин. а — в мол. %, б — в вес. %

уменьшением интервала между первой и второй остановками, и когда оставалась только одна остановка, она принималась за точку двойной эвтектики. Правильность ее, в свою очередь, подтверждалась точками вторых остановок в смесях данного разреза, близких по составу к эвтектической смеси. Таким методом было получено 8 точек на линии двойной эвтектики, разделяющей поля кристаллизации нафталина и бензола; составы этих точек и температуры выделения двойных эвтектик видны из диаграммы тройной системы и табл. 4, где они помещены под № 6, 12, 19, 29, 33, 46, 51, 60. Под № 72 значится соответствующая точка, находящаяся на линии двойной эвтектики, разделяющей поля кристаллизации нафталина и толуола. Ввиду наметившейся близости точки тройной эвтектики к бензолно-толуольной стороне треугольника тройной системы линию, разделяющую поля кристал-

лизации толуола и бензола, экспериментально (отдельными опытами) не определяли, а провели ее, соединив точку двойной эвтектики системы бензол — толуол с установленной опытным путем точкой тройной эвтектики. Третья остановка на кривых температура — время, соответствующая образованию тройной эвтектики, в большинстве опытов не определялась, ибо этому весьма сильно мешало явление переохлаждения. Положение тройной эвтектики было приблизительно установлено из результатов опытов, определивших направление и положение линий двойных эвтектик, а затем тройная точка была зафиксирована по опытам (№ 78, 79, 80) со смесями, близкими по составу к тройной эвтектике. Состав тройной эвтектики и отвечающая ей температура указаны в табл. 4, опыт № 79. После установления



линий двойных эвтектик, разделяющих поля кристаллизации нафталина, бензола и толуола, и определения точки тройной эвтектики были произведены опыты по определению изотерм на полях кристаллизации. Так как линия двойной эвтектики между полями кристаллизации нафталина и бензола весьма значительно приближается к бензольно-толуольной стороне концентрационного треугольника и на всем своем протяжении идет примерно на  $2-3^\circ$  ниже и почти параллельно линии кристаллизации бензола, то изотермы, связывающие линию кристаллизации бензола с линией двойной эвтектики, были проведены без постановки специальных опытов. В поле кристаллизации нафталина для проведения изотерм пришлось произвести значительное число опытов, причем концентрация нафталина в отдельных навесках подбиралась с расчетом — подтвердить или, наоборот, опровергнуть наметившуюся из предварительных измерений прямолинейность изотерм. Все результаты систематического исследования подтвердили прямолинейность изотерм, которые в треугольнике, построенном в молярных процентах, почти параллельны бензольно-толуольной стороне. Такого направления изотерм кристаллизации нафталина в тройной системе следовало ожидать на основании почти полного совпадения (при наложении) линий кристаллизации нафталина, определенных в двойных системах с бензолом и толуолом и выраженных в молярных процентах.

На рис. 6 изображена фотография прямой трехгранной призмы, заключающей в себе пространственную температурно-концентрационную (в вес. %) модель диаграммы фазовых равновесий жидкость — твердое в изученной тройной системе бензол — толуол — нафталин. Так как ось температур перпендикулярна к плоскости основания треугольника, то в вершинах ребер расположены точки температур плавления чистых компонентов системы. Высшая точка правого ребра отвечает температуре плавления нафталина, левое (среднее по высоте) ребро принадлежит бензолу, и переднее, самое маленькое, ребро характеризует толуол. Начиная от точек плавления чистых компонентов опускаются три кривых поверхности кристаллизации каждого компонента из жидкой фазы. Эти поверхности (поля кристаллизации) ограничиваются внутри диаграммы тремя линиями двойных эвтектик, пересекающимися в точке тройной эвтектики. Из диаграммы видны относительные размеры полей кристаллизации каждого из компонентов системы: минимальное поле у толуола, максимальное — у нафталина и промежуточное положение по своим размерам занимает поле кристаллизации бензола. Рассматривая занимающее большую

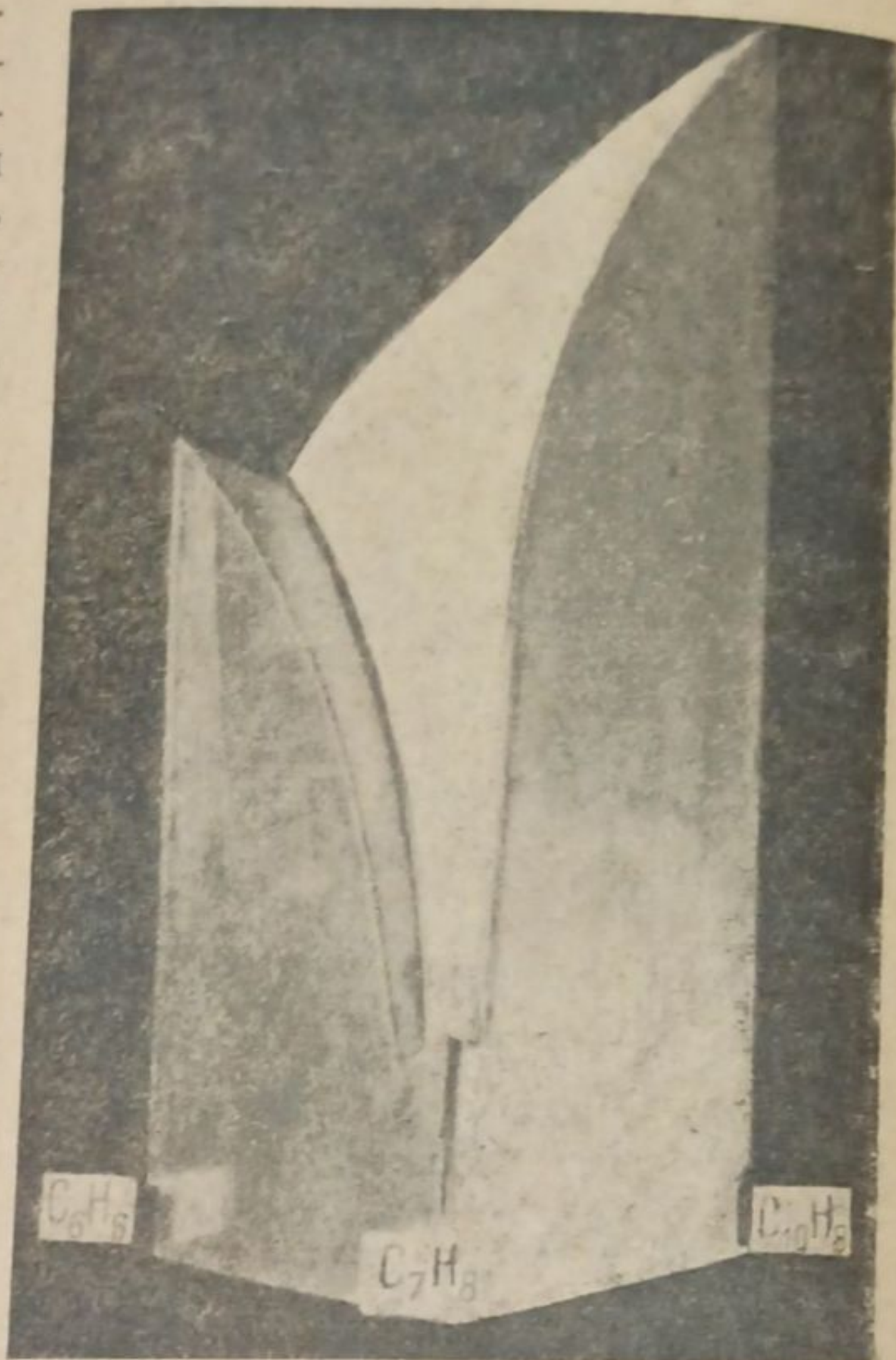


Рис. 6. Пространственная модель фазовых равновесий жидкость — твердое в тройной системе бензол — толуол — нафталин



часть диаграммы поле кристаллизации нафталина, можно представить прямолинейный характер изотерм кристаллизации последнего. Изотермы кристаллизации бензола в его поле характеризуются небольшим наклоном по отношению к основанию диаграммы. Относительно характера изотерм кристаллизации толуола трудно сделать определенный вывод ввиду незначительных размеров поля его кристаллизации.

### Выводы

1. Изучены фазовые равновесия жидкость — твердое в бинарных системах: бензол — толуол, бензол — нафталин и толуол — нафталин, для которых получены некоторые новые данные: 1) в системе бензол — толуол определены эвтектические остановки под ветвью кристаллизации бензола до 40% вес. толуола и под ветвью толуола — до 3% вес. бензола; 2) в системе толуол — нафталин найдена эвтектика; 3) в системе бензол — нафталин прослежены эвтектические остановки под ветвью кристаллизации нафталина до 5% вес. бензола, а под ветвью бензола — до 5% вес. нафталина.

Для бинарных систем получены следующие значения температур и концентраций эвтектических точек (табл. 5).

Таблица 5

№ по пор.	Системы	Эвтектика	
		Температура в °С	Состав вес. % (Б — % бензола, Т — % толуола, Н — % нафталина)
1	Бензол — толуол . . . . .	— 100,6	Б = 12,35, Т = 87,65
2	Нафталин — толуол . . . . .	— 96,0	Н = 3,00, Т = 97,00
3	Нафталин — бензол . . . . .	— 3,6	Н = 20,20, Б = 79,80

2. Изучены фазовые равновесия жидкость — твердое в тройной системе бензол — толуол — нафталин. Определены изотермы кристаллизации в интервале температур: + 80 — 100°, найдена точка тройной эвтектики, отвечающая составу (вес. %): нафталина 2,00, бензола — 11,00, толуола — 87,00 и температуре кристаллизации — 102,0°.

3. Исследованная тройная система позволяет сделать некоторые практические выводы о возможности применения в промышленности смесей бензола с толуолом для растворения нафталина при низких температурах. Например, при температуре — 45° (при которой работают аммиачные дебензоляционные теплообменники, извлекающие сырой бензол из коксового газа) можно смесью из 40% бензола и 60% толуола растворять, примерно, 6% нафталина (по отношению к смеси), выкристаллизовывающегося на стенках теплообменников.

Поступило в редакцию  
31 мая 1938 г.

Харьков  
Опытная станция глубокого охлаждения

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Garelli e. Montanari, *Gazetta chim. it al.*, 24, 2, 229, 1894.
2. Robert. *Bull. Soc. chim. France*, 4, 25 468, 1919.
3. Mitsukiri a. Nakatsuchi, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 29, 26, 1926.
4. Speyers, *Am. J. Sci. (Silliman)*, 4, 14, 293, 1902.
5. Etard, *Ann. d. chim.*, 2, 503, 1894.
6. Шредер И. Ф., *Горный журнал*, ноябрь 1890.
7. Ward, *J. Phys. Chem.*, 30, 1316, 1926.
8. Schlöpfer a. Flach. *Helv. Chim. Acta*, 10, 381, 1927.
9. Rhodes a. Eisenhauer, *Indust. a. Eng. Chem.*, 19, 414, 1927.
10. Алексеев В. Ф., *ЖРФХО*, 9, 208, 1887.
11. Pickering. *J. Chem. Soc. London*, 63, 998, 1893.