

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XIV. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ АЦЕТОНА НА ХОЛОДНОЕ И ГОРЯЧЕЕ ПЛАМЯ БУТАНА

В. И. Авраменко и М. Б. Нейман

Изучена кинетика окисления ацетона в области температур 300—450°. Показано, что ацетон сокращает период индукции холодного пламени и увеличивает период индукции горячего пламени в смеси $C_4H_{10} + O_2$. Области холодного и горячего пламени бутана несколько расширяются под влиянием примеси ацетона.

Доказано, что ацетон не является ингибитором окисления бутана.

Уже давно было замечено, что предельные углеводороды нормального строения окисляются гораздо легче, чем углеводороды изостроения.

Поп, Дикстра и Эдгар¹ провели работу по окислению различных изомеров октана и показали, что нормальный октан начинает окисляться при наиболее низкой температуре по сравнению с другими изомерами.

Чем разветвленнее углеродный скелет молекулы, тем труднее она окисляется. Нормальный октан подвергается заметному окислению при пропускании в смеси с воздухом через трубку, нагретую до 250°, тогда как 2, 2,4-триметилпентан в аналогичных условиях вступает в реакцию лишь при температурах выше 500°.

Холодное пламя возникает гораздо легче также при окислении углеводородов нормального строения.

Тоуненд с сотрудниками² показал, что в смесях пентана с воздухом холодное пламя может образоваться, если начальное давление превышает 0,25 ат, для образования же холодного пламени в смесях изооктана с воздухом требуется давление не менее 1,8 ат.

Известно, что в смесях этилового эфира с воздухом холодное пламя возникает при температуре около 200° и давлениях порядка 100 мм³.

К. Ермакова и А. Белов в нашей лаборатории показали, что в смесях диизопропилового эфира с воздухом холодное пламя можно наблюдать лишь при более высоких температурах (около 250°) и при давлениях выше атмосферного. Это обстоятельство находится в очевидной связи с изостроением эфира.

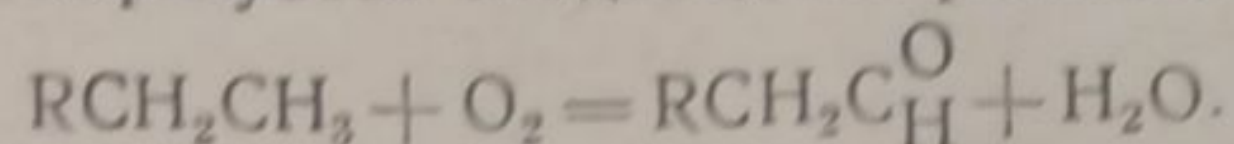
Нет никаких сомнений в том, что возрастание октанового числа углеводородов по мере увеличения разветвленности молекулы, доказанное опытами Бойда с сотрудниками⁴, также объясняется меньшей склонностью к окислению углеводородов изостроения. Несмотря на большое теоретическое и практическое значение этого факта, до сих пор не удалось его обосновать с точки зрения современной кинетики.

В самом деле, известно, что углеводороды изостроения при низких температурах легче подвергаются термическому разложению, чем углеводороды с прямой цепью. В связи с этим начальные центры окислительной реакции, казалось, должны были бы легче возникать в кислородных или воздушных смесях углеводородов изо

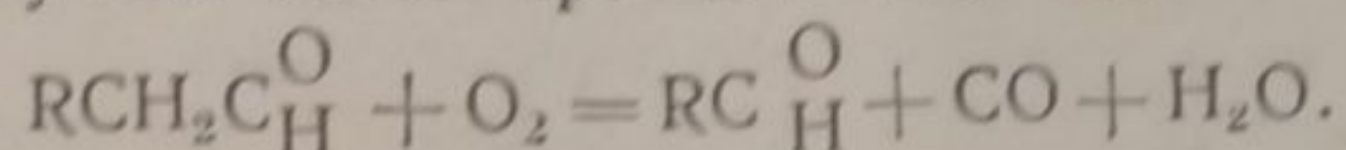
строения. Меньшую склонность последних углеводородов к окислению следует поэтому связывать с вторичными реакциями, обуславливающими автокаталитичность окислительного процесса.

Этой точки зрения придерживаются Эдгар и др.⁵, которые объясняют результаты своих опытов по окислению изомерных октанов при помощи следующего механизма.

Кислород преимущественно присоединяется к конечному атому углерода, причем образуется альдегид по реакции



Если исходный углеводород имеет нормальное строение, то при дальнейшем окислении альдегида, полученного на первой ступени процесса, образуется более простой альдегид

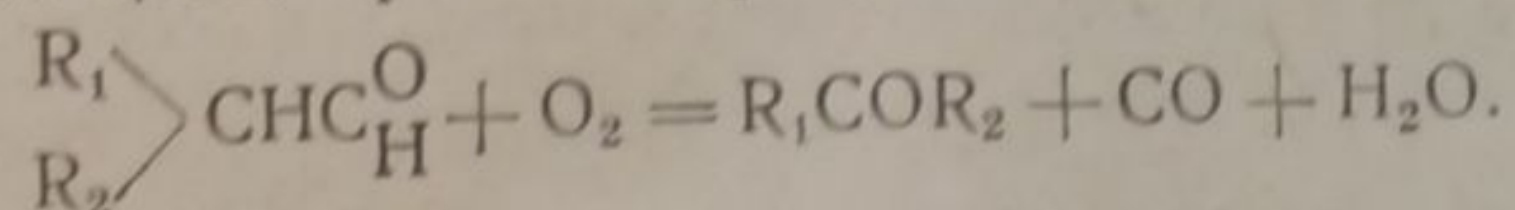


Процесс деструктивного окисления альдегида идет до тех пор, пока не образуется формальдегид.

Альдегиды легко окисляются и являются положительными катализаторами окисления углеводородов.

Бон и Гилл⁶, например, показали, что примесь $CH_3C \overset{O}{H}$ во много раз ускоряет окисление этана. Тоуненд с сотрудниками⁷ доказал, что примесь различных альдегидов снижает температуру самовоспламенения ряда углеводородов. Айвазов и Нейман⁸ обнаружили резкое сокращение периода индукции холодного пламени пентана под влиянием примеси уксусного альдегида.

При окислении углеводородов изостроения описанный выше процесс, согласно Эдгару и др., заканчивается в месте разветвления углеродной цепи, причем образуется кетон по схеме



Образование кетонов, согласно этой гипотезе, приводит к торможению реакции окисления углеводородов.

Тоуненд показал недавно^{2,9}, что простейший представитель ряда кетонов — ацетон — самовоспламеняется и образует холодное пламя труднее, чем углеводороды. Однако возможность торможения реакции окисления углеводородов примесью кетонов до сих пор никем не была доказана.

Настоящая работа была предпринята для того, чтобы внести большую ясность в этот важный для теории окисления углеводородов вопрос.

Результаты эксперимента

В качестве объектов исследования мы выбрали бутан, кинетика окисления которого была подробно исследована в нашей лаборатории, и ацетон, который сравнительно легко может быть получен в чистом виде и имеет достаточно высокое давление пара при комнатной температуре.

Бутан был получен гидрированием псевдобутилена и после удаления непредельных был подвергнут разгонке на колонке Подбильняка. Для опытов была взята средняя фракция, кипевшая под атмосферным давлением при 0,5°.

Ацетон после очистки кипел при 56°. Нами была снята кривая давления пара ацетона в области температур от 10 до 20°, которая полностью совпала с табличными данными, что свидетельствовало о чистоте препарата, применявшегося для наших опытов.

Работа производилась методом впуска заранее приготовленной смеси в evacuated кварцевый сосуд, помещенный в нагретой печи. Кинетика реакции исследовалась по изменению давления. Используемая для опытов установка и методика эксперимента подробно описаны в работе Б. В. Айвазова, М. Б. Неймана и И. И. Хановой¹⁰.

а) Кинетика окисления ацетона

Прежде чем приступить к изучению влияния примеси ацетона на холодное и горячее пламя бутана, мы проделали несколько серий опытов по исследованию кинетики окисления ацетона. Мы исследовали скорость реакции в эквимолекулярной смеси ацетона с кислородом при различных давлениях и температурах.

При впуске смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2$ в нагретый кварцевый сосуд наблюдается сначала реакция, связанная с небольшим падением давления, после чего давление начинает сравнительно быстро возрастать. Опыты по окислению ацетона в кварцевом сосуде воспроизводились достаточно хорошо.

Для примера на рис. 1 приведены результаты нескольких опытов при 402° . Падение давления в начале реакции выражено гораздо резче при низких, чем при высоких температурах. Оно связано, вероятно, с образованием перекиси на одной из первых стадий сложного окислительного процесса.

Это падение давления ускользнуло от внимания Стиси¹¹, который недавно исследовал кинетику окисления ацетона.

Скорость окисления ацетона можно в первом приближении оценить по времени t , в конце которого прирост давления Δp составляет 50% прироста давления Δp_{max} в конце реакции.

Полученные данные хорошо укладываются в формулу

$$t \cdot p^2 = \text{const.} \quad (1)$$

Таблица 1

Зависимость t при окислении ацетона от давления. Состав смеси — $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2$; $T = 402^\circ\text{C}$

p (мм)	t (мин.)	
	опыт	вычисл.
205	8,0	7,8
296	3,7	3,7
375	2,3	2,28

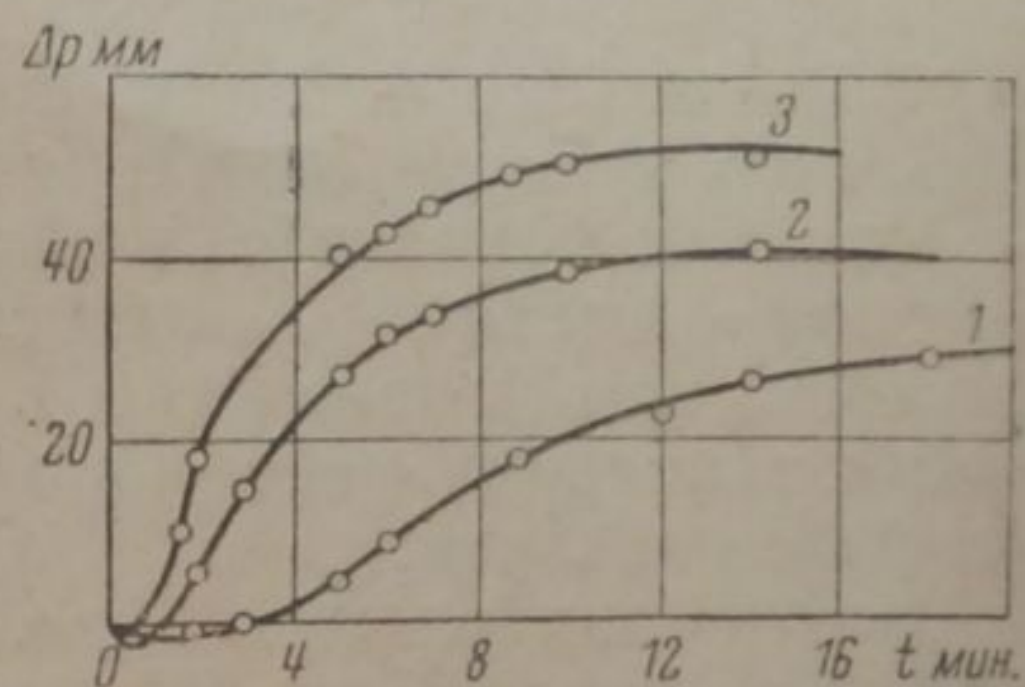


Рис. 1. Изменение давления при окислении ацетона в смеси $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{O}_2$ при $T = 402^\circ\text{C}$ и давлениях 205 мм (кривая 1), 296 мм (кривая 2) и 375 мм (кривая 3)

В табл. 1. сопоставлены найденные экспериментально при 402° значения t с вычисленными по формуле (1).

Аналогичная обработка данных, полученных при других температурах, показала, что формула (1) пригодна для приближенных расчетов.

С такой же степенью точности можно считать, что скорость реакции w следующим образом зависит от давления реагирующей смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2$:

$$w = k_1 \cdot p^3. \quad (2)$$

Для того чтобы выяснить, как зависит от температуры коэффи-

циент k_1 , входящий в формулу (2), мы провели серию опытов по исследованию кинетики реакции в смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2$ при постоянном давлении $p = 288$ мм и различных температурах.

Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение давления при реакции в смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2$; $p = 288$ мм

300°		350°		402°		450°	
t мин.	Δp мм	t мин.	Δp мм	t мин.	Δp мм	t мин.	Δp мм
0,25	—0,2	0,25	—0,3	0,25	—0,3	0,25	—0,3
1,5	—0,8	0,5	—0,4	0,5	—0,6	0,5	—0,5
2	—0,8	1	—0,2	1	—0,7	0,75	—0,5
5	—0,1	1,5	0,2	2	—0,5	1,5	0,2
9	1,0	2	1,1	3	0,6	2	4,5
12	2,1	4	5,3	4	4,0	4	31,8
14	2,8	8	10,0	6	19,0	6	46
16	3,5	12	14,6	10	24,6	8	50
18	4,0	18	17,4	14	28,6	10	51,2
22	4,2	20	18	18	32,7	12	51,3
24	4,2	24	20	24	36,3	14	51,3

Как видно из табл. 2, температурный коэффициент скорости реакции в исследованной области температур сравнительно мал.

Зависимость величины t от T может быть представлена следующей формулой:

$$t \cdot e^{-\frac{680}{RT}} = \text{const.} \quad (3)$$

Таблица 3

Влияние температуры на скорость окисления ацетона при $p = 288$ мм

$T^\circ\text{C}$	t (мин.)	
	опыт	вычисл.
300	12	12
350	8	7,8
402	5	5,1
450	3,5	3,6

Как следует из рассмотрения табл. 3, вычисленные по формуле (3) и найденные экспериментально значения величины t хорошо совпадают.

Таким образом наши опыты по изучению кинетики окисления ацетона в эквимолекулярной смеси с кислородом приводят к следующей приближенной формуле для скорости реакции:

$$w = kp^3 e^{-\frac{6870}{RT}} \quad (4)$$

Описанные выше опыты показали, что при давлениях ниже 100 мм и температурах около 300° скорость окисления ацетона по сравнению со скоростью окисления бутана весьма мала.

Стиси¹¹ нашел весьма близкую к нашей зависимость скорости окисления ацетона от давления.

Кажущийся порядок реакции согласно этой работе при различных температурах колеблется от 2,6 до 3,7. Однако скорость окисления ацетона при повышении температуры в опытах Стиси изменялась значительно сильнее, чем у нас. Стиси считает, что кажущаяся энергия активации реакции окисления в смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 2\text{O}_2$ равна 26 700 кал/моль. По данным, приведенным в работе Стиси, энергия активации окисления ацетона сильно зависит от состава смеси. Так, для смеси $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3\text{O}_2$ энергия активации $E = 20\,000$ кал/моль.

Как было показано Тоунендом², ацетон образует холодное пламя в области температур 320—400°. Следует предполагать поэтому, что при окислении ацетона так же, как и при окислении углеводов, можно найти область с отрицательным температурным коэф-

фициентом скорости реакции. Вблизи этой области температурный коэффициент скорости реакции должен меняться в очень широких пределах. Именно этим обстоятельством объясняется, повидимому, расхождение значений энергии активации, найденных в данной работе и в работе Стиси.

б) Влияние примеси ацетона на область холодного и горячего пламени бутана

Как было показано в работе Б. Айвазова, М. Неймана и И. Хановой¹⁰, инертные примеси несколько увеличивают области холодного и горячего пламени бутана, в то время как положительные катализаторы, например, этиловый эфир, резко расширяют эти области в сторону низких температур. Можно было думать, что примесь ацетона, если последний является отрицательным катализатором окисления, сузит области холодного и горячего пламени.

Поставленные нами опыты со смесями $C_4H_{10} + O_2$ и $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ показали, что предположение о том, что ацетон сильно тормозит окисление, не оправдалось.

На рис. 2 изображены снятые нами области холодного и горячего пламени бутана, которые практически совпали с соответствующими областями, найденными в работе Айвазова, Неймана и Хановой. На том же рисунке показаны области холодного и горячего пламени бутана в присутствии примеси 17,2% ацетона.

Как видно из рис. 2, примесь ацетона незначительно расширяет области холодного и горячего пламени бутана. Лишь в области температур ниже 280° наблюдается некоторое сужение области холод-

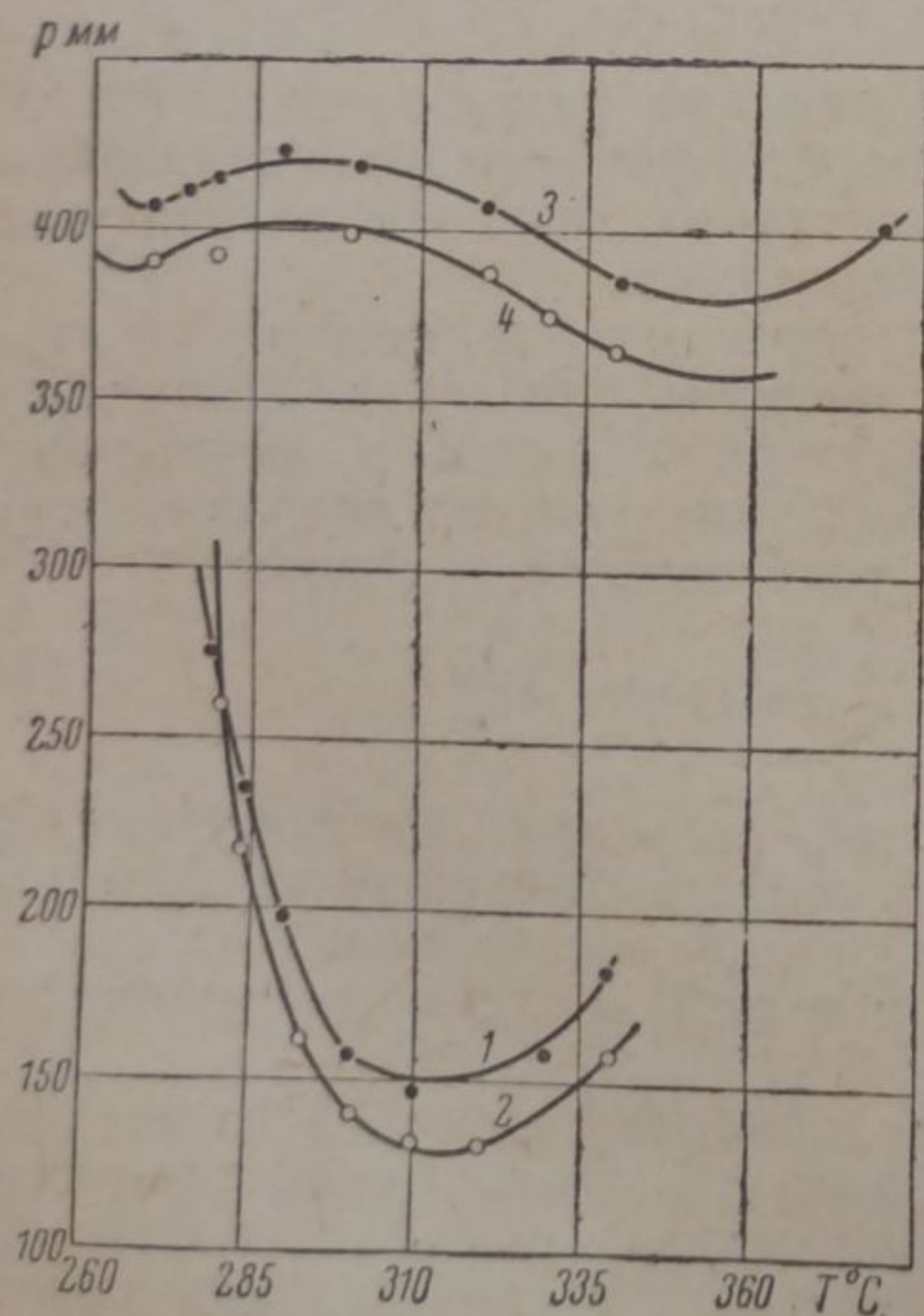


Рис. 2. Расширение области холодного и горячего пламени бутана под влиянием примеси ацетона. Области холодного пламени в смесях $C_4H_{10} + O_2$ (кривая 1) и $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ (кривая 2). Области горячего пламени в смесях $C_4H_{10} + O_2$ (кривая 3) и $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ (кривая 4)

ного пламени бутана под влиянием примеси ацетона. Аналогичную картину наблюдали Айвазов, Нейман и Ханова в случае примеси к бутано-кислородной смеси водорода и диизопропилового эфира.

Наши опыты несомненно показали, что ацетон нельзя считать сильно действующим ингибитором окисления углеводородов.

Для того чтобы выяснить, действует ли ацетон как инертная примесь, или катализирует образование холодного пламени, были поставлены следующие опыты.

в) Влияние примеси ацетона на период индукции холодного пламени бутана

Мы исследовали влияние температуры на период индукции холодного пламени τ_1 в смесях $C_4H_{10} + O_2$ и $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ при различных давлениях. Результаты наших опытов при $p = 327$ мм и $p = 340$ мм изображены на рис. 3 и 4.

Как видно из рис. 3 и 4, τ_1 закономерно сокращается по мере повышения температуры. Примесь ацетона при всех изученных температурах сокращает период индукции холодного пламени бутана.

Полученные результаты изображены на рис. 5 и 6 в координатах $\lg \tau_1$ и $\frac{1}{T}$. Как видно из этих рисунков, экспериментальные точки лежат на прямых, так что зависимость τ_1 от T может быть выражена предложенной Айвазовым и Нейманом⁸ формулой

$$\tau_1 e^{-\frac{\gamma}{T}} = \text{const.} \quad (5)$$

По наклону прямых на рис. 5 и 6 можно определить, что во всех случаях $\gamma \approx 24\,000$.

Для того чтобы выяснить влияние изменения давления на величину τ_1 , мы определили период индукции холодного пламени в смесях того же состава при различных давлениях и постоянной температуре $T = 300^\circ \text{C}$.

Результаты этой серии опытов изображены на рис. 7; из рисунка видно, что примесь ацетона при всех давлениях сокращает период индукции холодного пламени бутана.

Для проверки применимости формулы Айвазова и Неймана⁸ в этом случае на рис. 8 результаты наших опытов изображены в координатах $\lg \tau_1$ и $\lg (p - p_0)$. Критическое давление p_0 образования холодного пламени бутана при $T = 300^\circ$ в условиях наших опытов было равно 145 мм.

Экспериментальные точки, изображенные на рис. 8, лежат на прямых, откуда следует, что период индукции холодного пламени в бутано-кислородной смеси и в той же смеси в присутствии ацетона следующим образом зависит от давления:

$$\tau_1 (p - p_0)^n = \text{const.} \quad (6)$$

Из наклона прямых легко найти, что в этом случае $n = 1,2$.

Объединяя формулы (5) и (6), мы получаем следующую зависимость периода индукции холодного пламени бутана от давления и температуры:

$$\tau_1 (p - p_0)^{1,2} e^{-\frac{24000}{T}} = \text{const.} \quad (7)$$

Эта формула практически совпадает с формулой, приводимой в работах Неймана и Тутакина¹² и Айвазова, Неймана и Хановой¹⁰

$$\tau_1 (p - p_0)^{1,2} e^{-\frac{22000}{T}} = \text{const.} \quad (8)$$

Следует отметить, что примесь ацетона не изменяет величины констант n и γ , входящих в формулу (7), что свидетельствует о тождественности механизмов реакций, протекающих во время периода индукции в обоих случаях.

г) Влияние примеси ацетона на период индукции горячего пламени бутана.

В работах М. Б. Неймана с сотрудниками¹³⁻¹⁵, было показано, что если начальное давление смеси углеводорода с кислородом или возду-

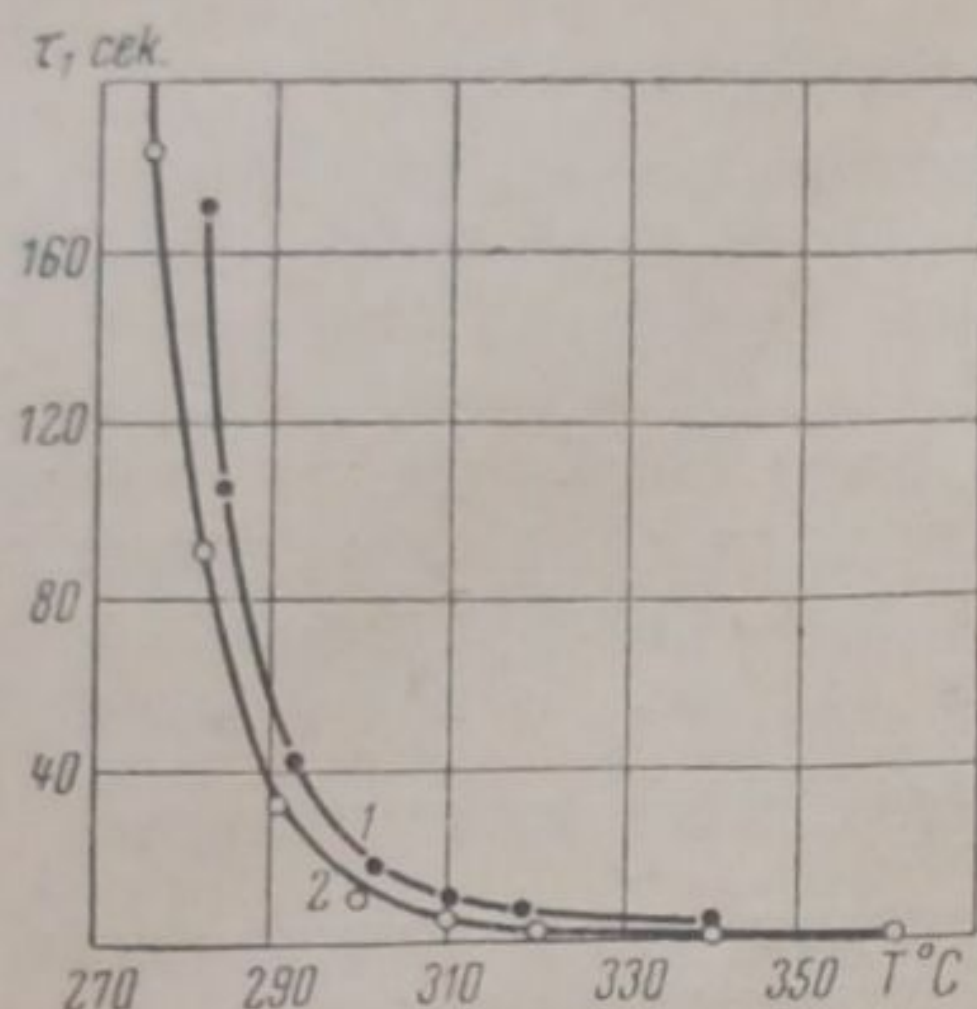


Рис. 3. Зависимость периода индукции холодного пламени τ_1 от температуры при $p = 327$ мм в смеси $C_4H_{10} + O_2$ (кривая 1) и в той же смеси в присутствии 17,2% ацетона (кривая 2)

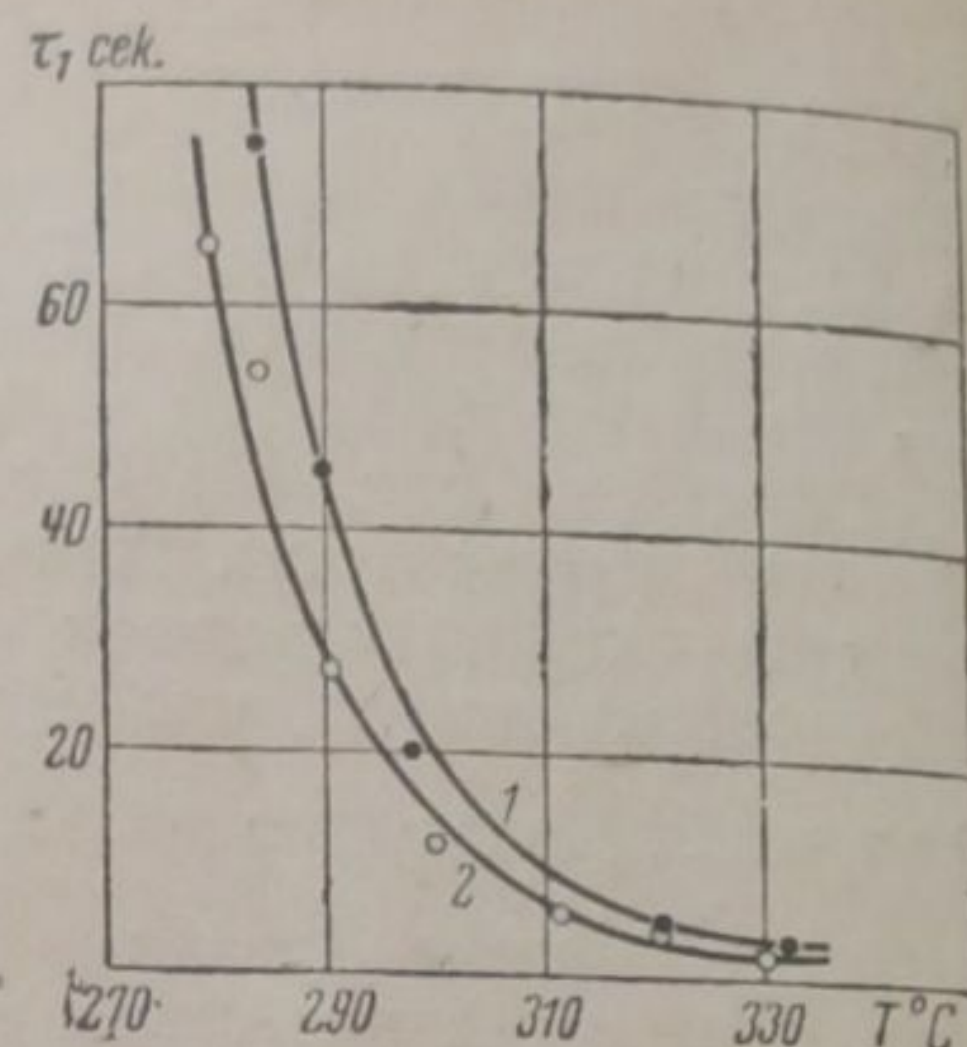


Рис. 4. Зависимость периода индукции холодного пламени τ_1 от температуры при $p = 340$ мм в смеси $C_4H_{10} + O_2$ (кривая 1) и в той же смеси в присутствии 17,2% ацетона (кривая 2)

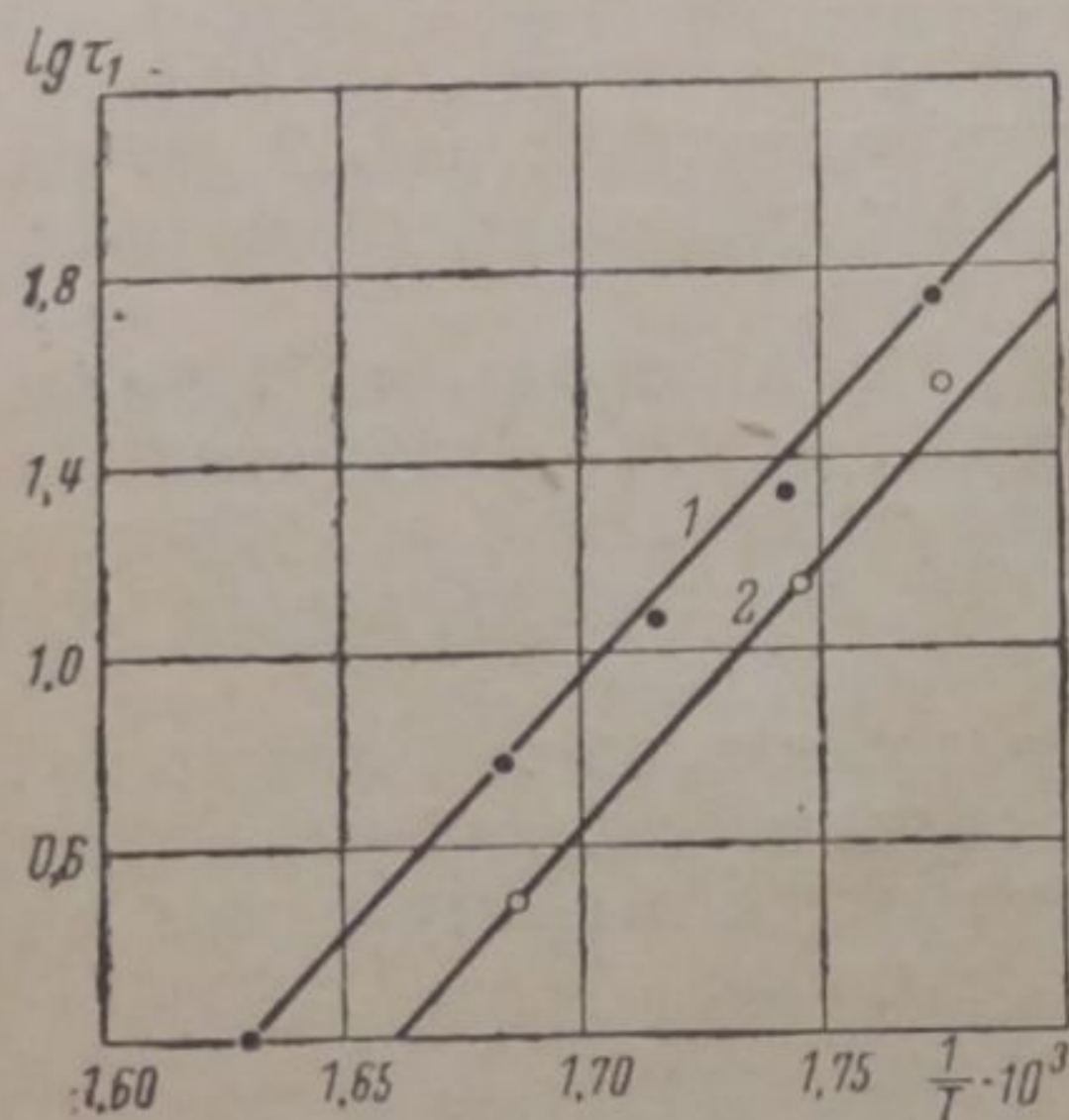


Рис. 5. Зависимость периода индукции холодного пламени от температуры в координатах $\lg \tau_1$ и $\frac{1}{T}$ для смеси $C_4H_{10} + O_2$ (кривая 1) и для смеси $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ (кривая 2). $p_{C_4H_{10} + O_2} = 327$ мм

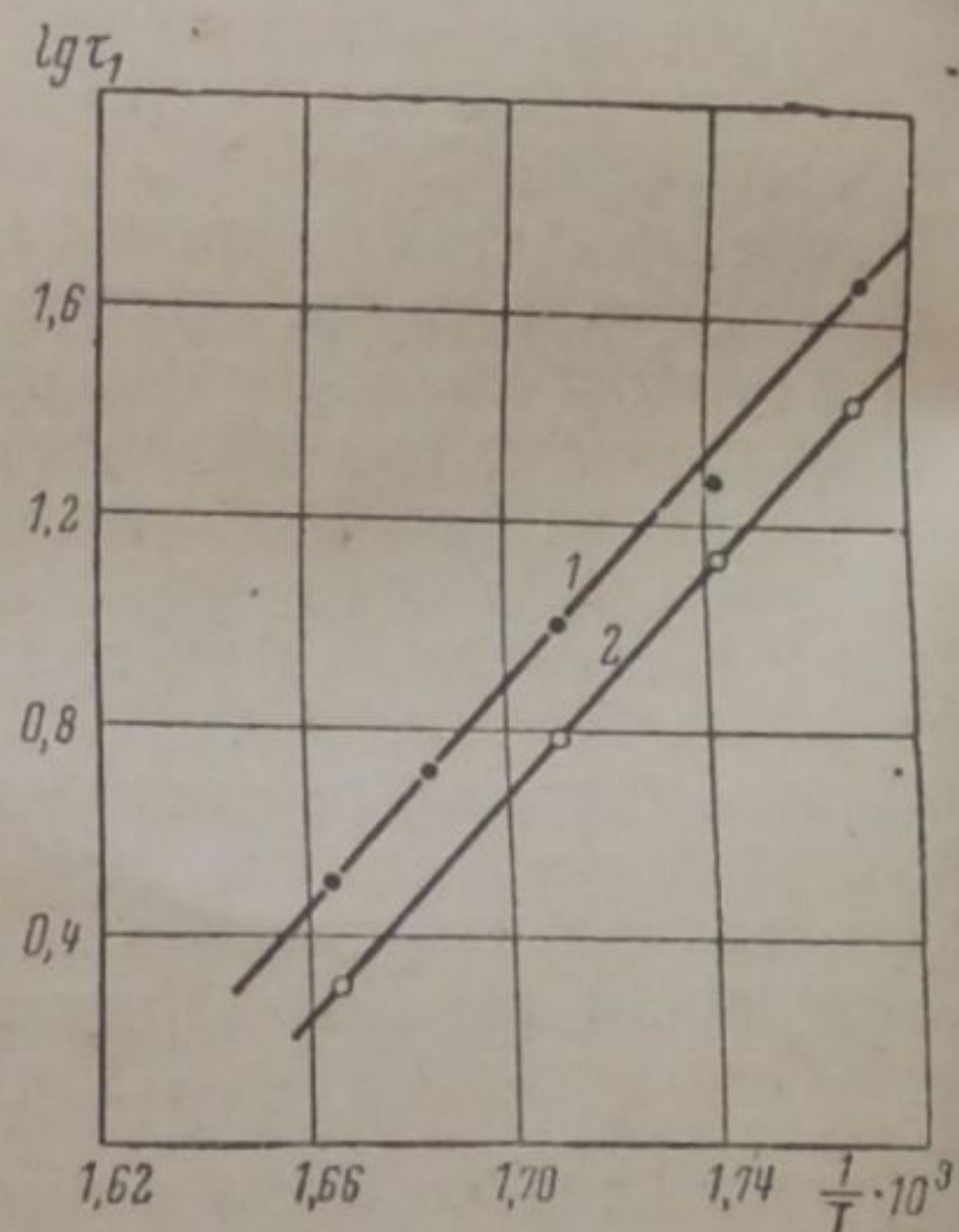


Рис. 6. Зависимость периода индукции холодного пламени от температуры в координатах $\lg \tau_1$ и $\frac{1}{T}$ для смеси $C_4H_{10} + O_2$ (прямая 1) и для смеси $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ (прямая 2). $p_{C_4H_{10} + O_2} = 340$ мм

хом превышает некоторое значение p_2 , то холодное пламя через небольшой промежуток времени τ_2 после своего возникновения переходит в горячее пламя.

Период индукции горячего пламени τ_2 сокращается по мере повышения давления реагирующей смеси. При повышении температуры τ_2 сначала растет, достигая максимума при $T = 320^\circ$, а потом начинает уменьшаться.

В недавно опубликованной работе Кэйн¹⁶ подтвердил основные открытые нами закономерности двухстадийного самовоспламенения. Наши опыты со смесью бутана с кислородом в отсутствие и в присутствии ацетона также подтвердили все вышеуказанные закономерности.

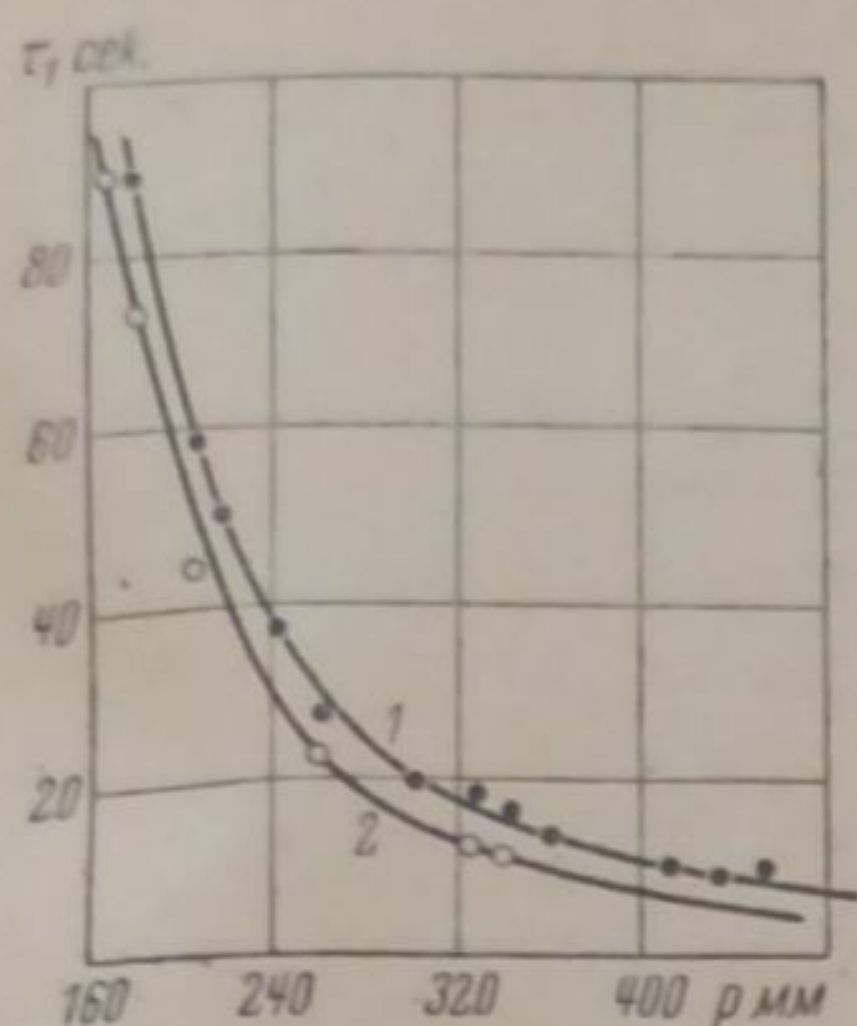


Рис. 7. Зависимость периода индукции холодного пламени τ_1 от давления для смесей $C_4H_{10} + O_2$ (кривая 1) и $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ (кривая 2). $T = 300^\circ C$

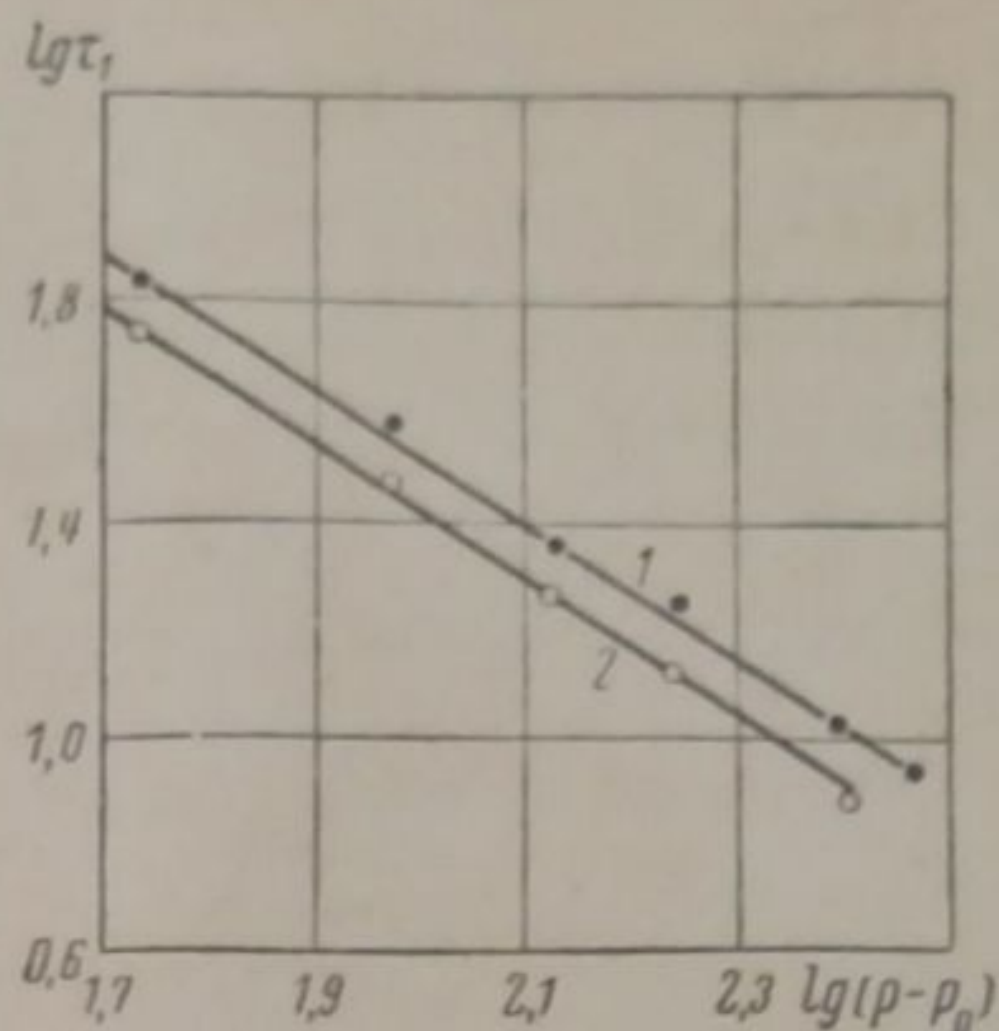
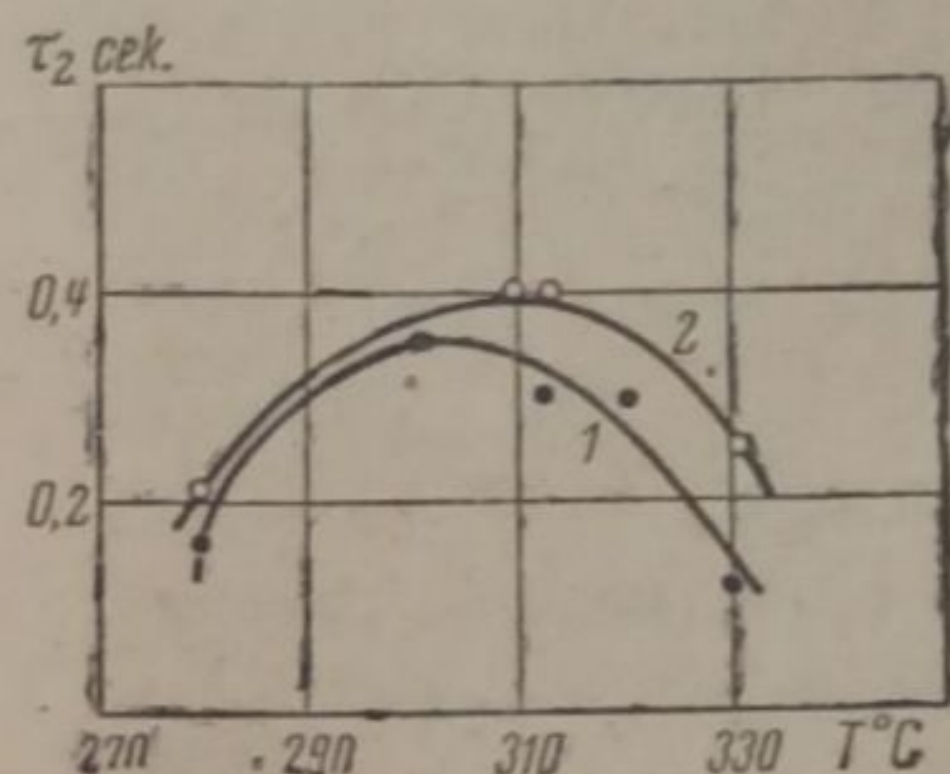


Рис. 8. Зависимость периода индукции холодного пламени от давления в координатах $lg \tau_1$ и $lg(p - p_0)$ для смесей $C_4H_{10} + O_2$ (прямая 1) и $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ (прямая 2). $T = 300^\circ C$

На рис. 9 изображены результаты экспериментов по определению τ_2 при различных температурах и постоянном давлении $p = 445$ мм смеси $C_4H_{10} + O_2$.

Рис. 9. Зависимость периода индукции горячего пламени от температуры в смесях $C_4H_{10} + O_2$ (кривая 1) и $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$ (кривая 2). $p_{C_4H_{10} + O_2} = 445$ мм



Как видно из рис. 9, примесь 17,2% CH_3COCH_3 при всех температурах удлиняет период индукции горячего пламени, не изменяя характера зависимости τ_2 от температуры. Максимум τ_2 в обоих случаях лежит около 310° .

Таким образом влияние примеси ацетона на период индукции горячего пламени бутана совершенно аналогично описанному в работе Айвазова, Неймана и Хановой¹⁰ влиянию примеси инертных газов и диизопропилового эфира.

Обсуждение результатов

В работе Айвазова, Неймана и Хановой¹⁰ выведена формула для учета сокращения периода индукции холодного пламени под влиянием примеси инертных газов. Эта формула имеет следующий вид

$$\frac{1 - \frac{\tau_A}{\tau_0}}{1 - \frac{\tau_B}{\tau_0}} = \frac{1 + K \frac{D_B}{C_B}}{1 + K \frac{D_A}{C_A}}, \quad (9)$$

где τ_0 — период индукции холодного пламени в смеси бутана с кислородом; τ_A и τ_B — периоды индукции в присутствии примеси инертных газов A и B ; C_A и C_B — отношения p_A и p_B к парциальному давлению активной части смеси $p_{C_4H_{10} + O_2}$; D_A и D_B — коэффициенты диффузии активного центра в инертные газы A и B ; K — константа, имеющая значение 1,32.

В цитированной работе было показано, что в случае примеси CO_2 $\frac{\tau_{\text{CO}_2}}{\tau_0} = 0,74$, если $C_{\text{CO}_2} = 0,5$. Коэффициент диффузии активного центра в углекислый газ был принят $D_{\text{CO}_2} = 0,19$.

В нашем случае примеси ацетона $C_{\text{ац}} = \frac{1}{0,172} = 5,8$.

Для расчета коэффициента диффузии активного центра в ацетон можно воспользоваться формулой

$$\frac{D_{\text{ац}}}{D_{\text{CO}_2}} = \left(\frac{\sigma_{\text{CO}_2} + \sigma_{\text{пер}}}{\sigma_{\text{ац}} + \sigma_{\text{пер}}} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{1 + \frac{m}{m_2}}{1 + \frac{m}{m_1}}} \quad (10)$$

Подставив вместо m , m_1 и m_2 молекулярные веса активного центра ¹⁾ ацетона и CO_2 , мы получим

$$\frac{D_{\text{ац}}}{D_{\text{CO}_2}} = 1,1 \cdot \left(\frac{\sigma_{\text{CO}_2} + \sigma_{\text{пер}}}{\sigma_{\text{ац}} + \sigma_{\text{пер}}} \right)^2 \quad (11)$$

Здесь σ_{CO_2} , $\sigma_{\text{ац}}$ и $\sigma_{\text{пер}}$ — диаметры молекул CO_2 , ацетона и активного центра.

Величины σ могут быть вычислены по коэффициентам внутреннего трения CO_2 , CH_3COCH_3 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOSCH}_3$, которые имеют следующие значения ¹⁷:

$$\eta_{T=9^\circ\text{C}}^{\text{CO}_2} = 137 \cdot 10^{-6}; \quad \eta_{T=9^\circ\text{C}}^{\text{этилац}} = 68 \cdot 10^{-6};$$

$$\eta_{T=100^\circ\text{C}}^{\text{ац}} = 93 \cdot 10^{-6}; \quad \eta_{T=212^\circ\text{C}}^{\text{ац}} = 124 \cdot 10^{-6}.$$

Отсюда $\sigma_{\text{CO}_2} = 3,7\text{\AA}$, $\sigma_{\text{ац}} = 5,4\text{\AA}$, $\sigma_{\text{этилац}} = 6,5\text{\AA}$.

Подставляя эти значения в формулу (11), получаем:

$$\frac{D_{\text{ац}}}{D_{\text{CO}_2}} = 1,1 \cdot \left(\frac{3,7 + 6,5}{5,4 + 6,5} \right)^2 \approx 0,8. \quad (12)$$

Таким образом

$$D_{\text{ац}} = 0,8; \quad D_{\text{CO}_2} = 0,8 \cdot 0,19 = 0,15. \quad (13)$$

Подставив вычисленные значения величин, входящих в формулу (9), получим

$$\frac{1 + \frac{\tau_{\text{ац}}}{\tau_0}}{1 - 0,74} = \frac{1 + 1,32 \cdot 2 \cdot 0,19}{1 + 1,32 \cdot 5,8 \cdot 0,15}. \quad (14)$$

Отсюда легко найти, что относительное сокращение периода индукции холодного пламени бутана в случае примеси 17,2% ацетона, если последний ведет себя как инертный газ, равно следующей величине:

$$\frac{\tau_{\text{ац}}}{\tau_0} = 0,82. \quad (15)$$

В табл. 4 сопоставлены значения $\tau_{\text{ац}}$, вычисленные по формуле (15), с величинами, найденными на опыте.

Рассмотрение таблицы показывает, что вычисленные при помощи формулы (15) значения $\tau_{\text{ац}}$ в пределах погрешности совпадают с непосредственно измеренными периодами индукции.

Это обстоятельство позволяет утверждать, что ацетон не является положительным или отрицательным катализатором при холоднотламенном окислении бутана.

Его влияние можно истолковать как влияние примеси инертного

¹⁾ Здесь, как и в работе Айвазова, Неймана и Хановой, мы принимаем, что активным центром является перекисный радикал $\text{C}_4\text{H}_9\text{OO}$. Этот активный центр по своим размерам, вероятно, близок к молекуле этилацетата.

Т а б л и ц а 4
Влияние примеси ацетона на период индукции холодного
пламени бутана при $T = 300^\circ$

p (мм)	τ_1 сек. в смеси $C_4H_{10} + O_2$	τ_1 сек. в смеси $C_4H_{10} + O_2 + 17,2\% CH_3COCH_3$		Δ
		опыт	вычисл.	
180	90,1	73,2	74	+0,8
210	57,9	44,0	47,5	+3,5
220	52,0	43,0	42,5	-0,5
240	37,1	31,2	30,4	-0,8
260	27,0	22,0	22,1	+0,1
300	20,1	16,5	16,5	0
320	18,0	14,9	14,8	-0,1
360	13,9	10,8	11,3	+0,5

газа, затрудняющего диффузию активных центров к стенке сосуда и увеличивающего таким образом длину реакционной цепи.

Влияние примеси ацетона на окисление бутана не отличается от влияния примеси диизопропилового эфира, исследованного в работе Айвазова, Неймана и Хановой¹⁰.

Результаты настоящей работы позволяют с большой долей вероятности утверждать, что кетоны не являются ингибиторами окисления углеводородов и что точка зрения Эдгара, пытавшегося объяснить трудность окисления углеводородов изостроения образованием кетонов, противоречит экспериментальным данным.

В ы в о д ы

1. Скорость окисления ацетона растет пропорционально p^3 . Температурный коэффициент скорости реакции изменяется в широких пределах в зависимости от условий эксперимента.

2. Примесь ацетона сокращает период индукции холодного пламени и удлиняет период индукции горячего пламени бутана подобно тому, как это имеет место в случае примеси инертного газа.

3. Теория Эдгара, сводящая трудность окисления углеводородов изостроения к образованию кетонов, противоречит экспериментальным данным.

Ленинград
Институт химической физики
Лаборатория окисления углеводородов

Поступило в редакцию
19 августа 1938 г.

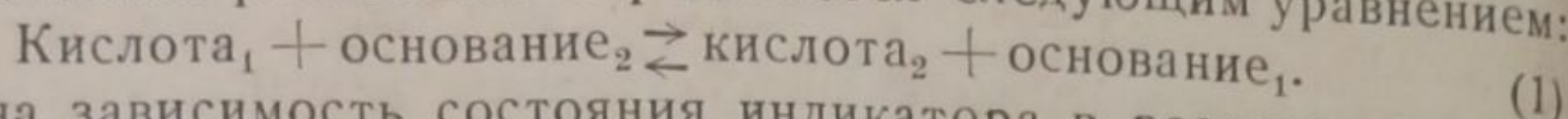
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Pope, F. J. Dykstra a. G. Edgar, J. Am. chem. Soc., **51**, 2203, 1929.
2. D. T. A. Townend a. H. McCormack, J. Chem. Soc., 238, 1938.
3. Л. С. Гибянский, Acta Physicochimica, **9**, 621, 1938.
4. T. A. Boyd, W. G. Lowell, a. J. M. Campbell, Ind. Eng. Chem. **25**, 1107, 1933.
5. J. C. Pope, F. J. Dykstra a. G. Edgar, J. Am. chem. Soc., **51**, 1875, 1929.
6. W. Bone a. Hill, Proc. Roy. Soc., 129, 434, 1930.
7. D. T. A. Townend a. M. R. Mandlekar, Proc. Roy. Soc., 143, 168, 1933.
8. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физич. химии, **8**, 543, 1936.
9. D. T. A. Townend, Chem. Rev., **21**, 259, 1937.
10. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман и И. И. Ханова, Изв. АН СССР, химич. серия, 311, 1938.
11. E. W. R. Steacie, Canad. J. of Research., **6**, 265, 1932.
12. М. Б. Нейман и П. И. Тутакин, Изв. АН СССР, химич. серия, 333, 1938.
13. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физич. химии, **8**, 88, 1936.
14. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физич. химии, **9**, 231, 1937.
15. М. Б. Нейман, Успехи химии, **7**, 341, 1938.
16. G. P. Cape, Proc. Roy. Soc., **167**, 62, 1938.
17. Таблицы физических и технических величин, **10**, 65—66.

О КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ИНДИКАТОРАХ В РАСТВОРИТЕЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ¹⁾

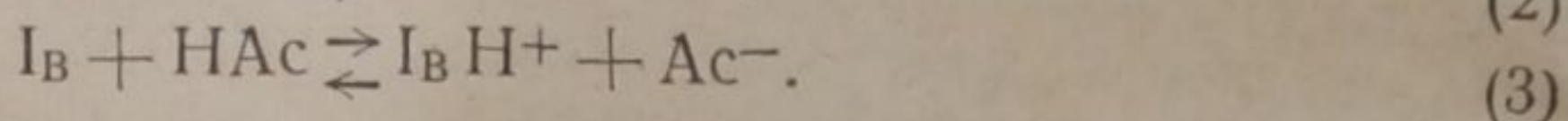
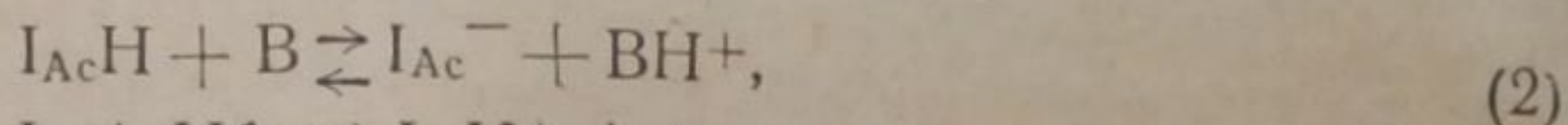
А. И. Шатенштейн

Еще Оствальд показал, что индикаторы являются слабыми кислотами $I_{Ac}H$ или основаниями I_B . Как известно из работ Бренстеда^{1,2}, кислотно-основное равновесие определяется следующим уравнением:

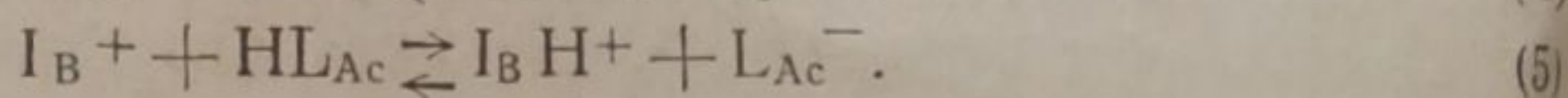
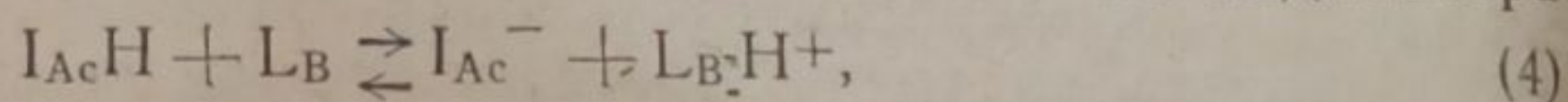


Очевидна зависимость состояния индикатора в растворе от кислотно-основных свойств растворителя, если последний участвует в равновесии (1).

Молекулы нейтрального растворителя (например, бензола) не участвуют в кислотно-основном равновесии. Поэтому основание B или кислота HAc должны быть прибавлены извне:



Равновесие смещается справа налево при введении в раствор в первом случае кислоты, а во втором случае — основания более сильного, чем индикатор. Амфотерный растворитель (вода) участвует в кислотно-основном равновесии в качестве основания L_B или кислоты HL_{Ac} в зависимости от кислотно-основных свойств индикатора



В амфотерном растворителе равновесия (4) и (5) незначительно смещены направо и в тем меньшей степени, чем более слабой кислотой или основанием оказывается индикатор. Чтобы эти равновесия сместить направо, надо дополнительно ввести в раствор соответственно основание или кислоту.

Этот же эффект можно вызвать, если $I_{Ac}H$ растворить в основном, а I_B в кислом растворителе. Чем сильнее при этом диссоциирует индикатор, тем меньше изменяется окраска при дальнейшем прибавлении основания или кислоты.

Может случиться, что индикатор, являющийся кислотой в нейтральном, амфотерном и тем более в основном растворителе, в кислом растворителе будет основанием



Наоборот может случиться, что индикатор, являющийся основанием в нейтральном, амфотерном и тем более в кислом растворителе, в основном растворителе будет кислотой



Тогда становятся возможными переходы окраски индикаторов, необычные для нейтральных и амфотерных растворителей, и могут

¹⁾ Доложено на Второй конференции молодых научных работников Физико-химического института им. Л. Кирпова в мае 1938 г.

стать индикаторами вещества, не принадлежащие к их числу в названных растворителях.

Мы не рассматриваем тех случаев, когда взаимодействие растворителя с индикатором приводит к глубоким изменениям в структуре последнего.

В нейтральных и амфотерных растворителях в равной мере возможно существование индикаторов кислот и оснований. Изменение окраски раствора происходит при прибавлении основания или кислоты. В основных растворителях большинство индикаторов функционирует как кислоты, и поэтому преимущественно возможно изменение окраски раствора при прибавлении основания. В кислых растворителях, наоборот, большинство индикаторов функционирует как основания, и поэтому преимущественно возможно изменение окраски раствора при добавлении кислоты более сильной, чем растворитель.

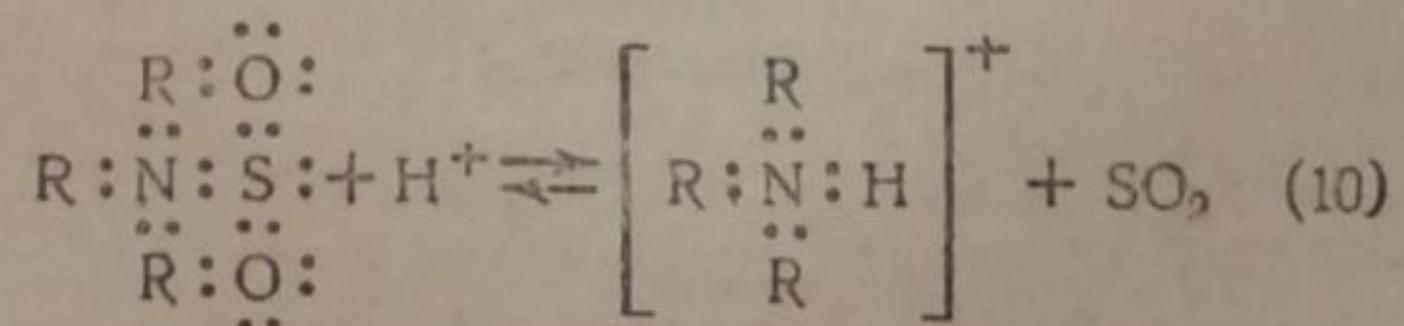
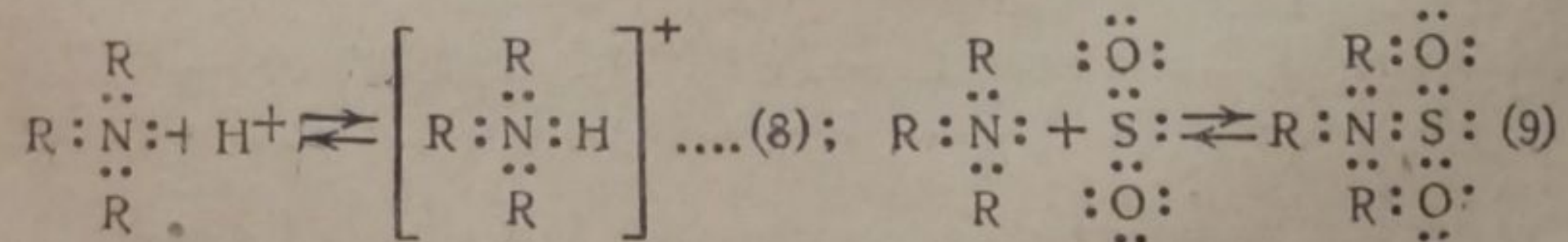
Изложенные элементарные соображения все же позволяют предусмотреть особенности индикаторного равновесия в различных растворителях, хотя не следует упускать из вида их крайней схематичности и качественного характера.

Мы совершенно не учитывали диэлектрической постоянной растворителя, величина которой имеет значение при установлении кислотно-основного равновесия¹. Наконец, основное понятие, с которым мы оперировали — кислотность и основность растворителя и индикатора, — трудно выразить количественно, так как отсутствует шкала кислотности или основности, единая для любых растворителей.

Можно предположить, что состояние индикатора в растворе (I_{AcH} , I_B , I_{Ac^-} , I_{BH^+} , J_B , J_{AcH} и т. д.) определяет характер окраски раствора независимо от растворителя. Это предположение нуждается в опытной проверке, так как окраска раствора может зависеть и от других факторов, например, сольватации.

Для того чтобы установить зависимость индикаторного равновесия от кислотно-основных свойств индикатора и растворителя, целесообразно наблюдать изменения, которые данный индикатор претерпевает в различных растворителях, а также исследовать, что происходит при растворении индикаторов с разными кислотно-основными свойствами в каждом из растворителей.

В качестве нейтральных растворителей в этой работе применялись бензол и жидкая двуокись серы. В отличие от бензола, совершенно индифферентного по отношению к кислотам и основаниям²⁻⁶, двуокись серы может реагировать с последними, т. е. действовать наподобие кислоты⁷. Это поясняется следующими уравнениями:



В качестве кислых растворителей применялись безводная муравьиная кислота^{8,9} и ледяная уксусная кислота¹⁰⁻¹⁷; амфотерным растворителем была вода и в качестве основных растворителей применялись анилин и жидкий аммиак¹⁸⁻²⁶.

В качестве индикаторов мы взяли нитрофенолы, нитранилины и аминокислоты. При выборе этих индикаторов мы руководствовались следующими соображениями.

1. Эти индикаторы принадлежат к числу простейших по составу и строению.

2. Они обладают явно выраженными кислотными или основными свойствами, которые можно связать с наличием в молекуле определенных групп.

3. Кислотные или основные свойства нитрофенолов и нитранилинов могут быть последовательно изменены введением в ядро разного числа нитрогрупп в разных положениях.

4. В литературе имеется сравнительно большое число измерений (электропроводность, каталитическая активность и пр.), характеризующих кислотно-основное равновесие названных индикаторов в интересующих нас растворителях¹⁾.

Наиболее подробно изучены константы диссоциации, область pH перехода окраски в воде и значения

$$pK' = -\lg \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{IB}}}{a_{\text{IBH}^+}}.$$

Последние характеризуют согласно Гамметту и Дейрупу³⁴ относительную основность индикаторов.

Если в жидком аммиаке нитрофенолы нацело диссоциированы, то в ледяной уксусной кислоте даже такая сильная (в воде) кислота, как пикриновая, относится к числу слабых кислот.

Нитранилин — слабая кислота в жидком аммиаке и слабое основание в ледяной уксусной кислоте. Пикрамид проводит ток в жидком аммиаке, как сильная кислота. Аминоазобензол — очень слабая кислота в жидком аммиаке, полностью диссоциирован как основание в безводной муравьиной кислоте и т. д.

Препараты

Муравьиная кислота. Препарат любезно предоставлен Е. Гурьяновой²²; температура плавления 8,4°.

Уксусная кислота — «предельно-чистая», приготовленная ИРЕА; температура плавления 16,55°. Растворы кислоты (HClO₄) и основания (CH₃COONa) приготовлены по указаниям Холла и Конанта¹⁰.

Бензол — химически чистый перегнан над металлическим натрием.

Кислота — HCl, CCl₃COOH, основание — пиперидин (Кальбаум).

Анилин (Кальбаум) — перегнан. Кислота — солянокислый анилин (Кальбаум). Основание — пиперидин.

Аммиак и двуокись серы — обычные препараты, применяемые в нашей лаборатории.

В жидком аммиаке: кислота — NH₄NO₃, основание — KNH₂.

В жидкой двуокиси серы: кислота — CCl₃COOH, основание — цинхонин (Кальбаум).

О препаратах индикаторов см. в следующей работе²⁹.

Результаты

Ниже (табл. 1, 2, 3) приводятся визуальные наблюдения окраски растворов индикаторов в перечисленных растворителях. Следует отметить, что в связи с чисто качественным характером работы, концентрация индикатора, кислоты и основания не измерялась.

В первом столбце таблиц указывается название растворителя, во

¹⁾ См. ссылки в табл. 1, 2 и 3. О растворах нитрофенолов и азосоединений в жидком фтористом водороде см. работу Клатта²⁹.

втором — окраска раствора индикатора, в третьем — изменение окраски при прибавлении основания, в четвертом — при прибавлении кислоты, в пятом — примечания.

Обсуждение результатов

Рассматривая результаты, приведенные в табл. 1, 2, 3, можно убедиться в правильности положений, высказанных ранее.

Так, нейтральные и кислые растворы нитрофенолов в нейтральных растворителях, содержащие недиссоциированные молекулы индикатора $[\text{Ar}(\text{NO}_2)_x\text{OH}]$, бесцветны. Щелочной раствор окрашен в желтый или оранжевый цвет. Окраска вызвана образованием иона нитрофенолята $[\text{Ar}(\text{NO}_2)_x\text{O}^-]$ по уравнению (2).

В соответствии с этим растворы нитрофенолов бесцветны в кислых растворителях, слабо окрашены в желтый цвет в амфотерном растворителе (причем окраска раствора усиливается по мере усиления кислотности индикатора) и окрашены в желтый цвет в основных растворителях. Окраска растворов моонитрофенолов в анилине еще усиливается при добавлении основания. При подкислении растворов нитрофенолов в жидком аммиаке окраска не изменяется, так как даже *m*-нитрофенол в жидком аммиаке — сильная кислота.

В ледяной уксусной кислоте только растворы наиболее кислых индикаторов, динитрофенола и пикриновой кислоты, окрашиваются при добавлении основания. Отметим кстати, что при исследовании в ледяной уксусной кислоте растворов 70 индикаторов найдено, что эти индикаторы входят в число немногих, изменяющих окраску при подщелачивании. Ни один из 100 с лишним индикаторов, изученных нами в жидком аммиаке, заметно не изменял окраски при подкислении. Индикаторы-основания в жидком аммиаке нам неизвестны.

Растворы *o*-нитрофенола в нейтральных и даже кислых растворителях окрашены в желтый цвет. Это можно поставить в связь с тем, что в отличие от других изомеров оксигруппа при помощи водородной связи образует замкнутую группировку с нитрогруппой³⁰.

Растворы, содержащие недиссоциированные молекулы моно- и полинитранилинов, окрашены в желтый цвет. Присоединение протона к азоту аминогруппы $[\text{Ar}(\text{NO}_2)_x\text{NH}_3^+]$ приводит к обесцвечиванию раствора⁹. Индикатор обесцвечивается концентрированными водными растворами кислот и растворами кислот в ледяной уксусной кислоте¹).

Зависимость от основности индикатора иллюстрируется тем, что в то время как *m*-нитранилин образует бесцветный раствор в безводной муравьиной кислоте, раствор пикрамида в ледяной уксусной кислоте не обесцвечивается даже при добавлении большого количества HClO_4 (ср. значения pK' для нитранилинов, табл. 2).

Диссоциация нитранилина как кислоты $[\text{Ar}(\text{NO}_2)_x\text{NH}^-]$, сопровождаемая углублением окраски раствора, протекает при добавлении основания к раствору моонитранилинов в жидком аммиаке и при растворении полинитранилинов в этом растворителе. Тот же эффект можно вызвать и в более концентрированных водных растворах щелочей²) (особенно при нагревании).

Растворы, содержащие недиссоциированные молекулы аминоксоединений $[\text{ArN}=\text{NArNH}_2]$, окрашены в желтый цвет. При присоединении к ним протона³) $[(\text{ArN}=\text{N}.\text{Ar}_1\text{NH}_2)\text{H}^+]$ цвет раствора

¹) Растворы нитротолуидинов и нитронафтиламинов в ледяной уксусной кислоте также обесцвечиваются при прибавлении HClO_4 .

²) Не исключена возможность того, что окраска этих растворов полинитранилинов обусловлена реакцией нитрогрупп с основанием, о которой идет речь ниже.

³) Мы сейчас не рассматриваем вопроса о том, к какому из трех атомов азота присоединяется протон.

Таблица 1

Нитрофенолы

Раствори- тель	Цвет раствора	Прибавлено основание	Прибавлена кислота	Примечание
<i>m</i> -нитрофенол ($K = 5,3 \cdot 10^{-9}$; $pH = 6,8-8,6$)				
C_6H_5	Бесцветный	Желтый	Бесцветный	Разбавл. раствор KNH_2 Более концентр. раствор KNH_2
SO_2	»	»	»	
$HCOOH$	»	Бесцветный	»	
CH_3COOH	»	Оранж.-желтый	»	
H_2O	Светложелтый	»	Лимонножелтый	
$C_6H_5NH_2$	Лимонножелтый	Оранжевый	Оранжевый	
NH_3	Оранжевый	Вишн.-красн.		
<i>p</i> -нитрофенол ($K = 6,8 \cdot 10^{-8}$; $pH = 5,6-7,6$)				
C_6H_5	Бесцветный	Желтый	Бесцветный	Разбавл. раствор KNH_2 Концентр. раст- вор KNH_2
SO_2	»	»	»	
$HCOOH$	»	Бесцветный	»	
CH_3COOH	»	Желтый	»	
H_2O	Светложелтый	Лимонножелтый	Св.-лим.-желтый	
$C_6H_5NH_2$	Св.-лим.-желтый	Желтый	Желтый	
NH_3	Желтый	Красный		
<i>o</i> -нитрофенол ($K = 6,8 \cdot 10^{-8}$; $pH = 5,0-7,0$)				
C_6H_5	Светложелтый	Желтый	Бесцветный	Разбавл. раствор KNH_2
SO_2	»	»	»	
$HCOOH$	»	Светложелтый	Светложелтый	
CH_3COOH	»	Оранж.-желт.	Бесцветный	
H_2O	Желтый	»	Лимонножелтый	
$C_6H_5NH_2$	Лимонножелтый	Желтый	Желтый	
NH_3	Желтый			
2,5-динитрофенол ($K = 7,0 \cdot 10^{-6}$; $pH = 4,0-5,8$)				
C_6H_5	Бесцветный	Желтый	Бесцветный	
SO_2	»	Светложелтый	»	
$HCOOH$	Светложелтый	Желтый	»	
CH_3COOH	»	Оранжево-желтый	»	
H_2O	»	Красно-оранж.	Оранжевый	
$C_6H_5NH_2$	Оранжевый	Осадок	Красный	
NH_3	Красный			
2,4-динитрофенол ($K = 8,0 \cdot 10^{-5}$; $pH = 2,6-4,4$)				
C_6H_5	Бесцветный	Желтый	Бесцветный	
SO_2	»	»	»	
$HCOOH$	»	Светложелтый	»	
CH_3COOH	»	Желтый	»	
H_2O	Светложелтый	»	Желтый	
$C_6H_5NH_2$	Желтый	Осадок	»	
NH_3	»			
2, 4, 6-тринитрофенол ($K = 1,6 \cdot 10^{-1}$; $pH = 0,0-1,3$)				
C_6H_5	Бесцветный	Желтый	Бесцветный	Концентр. раст- вор кислоты На холоду крас- ный
SO_2	Св. зел.-желтый	Зел.-желтый	»	
$HCOOH$	Бесцветный	Светложелтый ¹⁾	Бесцветный ²⁾	
CH_3COOH	Светложелтый	Зел.-желтый	»	
H_2O	Желтый	Желтый	Желтый	
			Бесцветный	
$C_6H_5NH_2$	Лимонножелтый	Лимонножелтый	Лимонножелтый	
NH_3	Желтый	Осадок	Желтый	

¹⁾ Прибавлен $COONa$.²⁾ Прибавлена H_2SO_4 .

Таблица 2

Нитранилины

Раствори- тель	Цвет раствора	Прибавлено основание	Прибавлена кислота	Примечание
<i>m</i> -нитранилин ($K = 4 \cdot 10^{-12}$)				
$C_6H_5SO_2$	Желтый	Желтый	Бесцветный	Концентр. раст- вор кислоты
$HCOOH$	Светложелтый	»	»	
CH_3COOH	Бесцветный	»	»	
H_2O	Желтый	»	Желтый	
	»	»	Бесцветный	
$C_6H_5NH_2$	»	»	Желтый	
NH_3	»	Зеленый	»	
<i>p</i> -нитранилин ($K = 1 \cdot 10^{-12}$; $pK' = +1,11$)				
$C_6H_5SO_2$	Бесцветный	Светложелтый	—	При охлаждении
	Желтый	Желтый	Светложелтый	
$HCOOH^9$	Светло-зелено- желтый	»	Бесцветный	Концентр. раст- вор кислоты
CH_3COOH^{10}	Желтый		Желтый	
H_2O	»	»	Бесцветный	
$C_6H_5NH_2$	»	Оранжевый	Желтый	При охлаждении раствор красный
NH_3	»		»	
<i>o</i> -нитранилин ($K = 1 \cdot 10^{-14}$; $pK' = -0,13$)				
$C_6H_5SO_2$	Желтый	Желтый	Желтый	1 <i>N</i> KOH при нагревании Концентр. кислота
$HCOOH$	»	»	»	
CH_3COOH^{10}	»	»	Бесцветный	
H_2O	»	Оранжевый	Желтый	
	»	»	Бесцветный	
$C_6H_5NH_2$	»	Желтый	Желтый	
NH_3^{25}	»	Красный	»	
2, 4-динитранилин ($pK' = -4,38$)				
$C_6H_5SO_2$	Желтый	Желтый	Желтый	1 <i>N</i> KOH при нагревании
$HCOOH$	»	»	»	
CH_3COOH^{14}	»	»	»	
H_2O	»	Оранжевый	»	
	»	Красный	»	
$C_6H_5NH_2$	»	Желтый	»	
$NH_3^{19,20}$	Красный	Желтый	Красный	
2, 4, 6-тринитранилин ($pK' = -9,29$)				
$C_6H_5SO_2$	Желтый	Оранжевый	Желтый	Концентр. раст- вор KOH
$HCOOH$	»	Желтый	»	
CH_3COOH	Зел.-желтый	»	»	
H_2O	Желтый	Оранжево-желтый	»	
	»	Оранжевый	»	
$C_6H_5NH_2$	Оранжевый	»	Оранжевый	
NH_3	»	Осадок	»	

Таблица 3

Азосоединения

Раствори- тель	Цвет раствора	Прибавлено основание	Прибавлена кислота	Примечание
Азобензол				
C_6H_6	Желтый	Желтый	Желтый	
SO_2	»	»	»	
$HCOOH$	»	»	»	
CH_3COOH	»	»	»	
H_2O	Не раств.	»	»	
$C_6H_5NH_2$	Желтый	»	»	
NH_3	»	Вишн.-красн.	»	Более концентр. раствор KNH_2
p -бензол-азоанилин ($K = 6,8 \cdot 10^{-12}$; $pH = 1,9-3,3$; $pK' = 2,80$)				
C_6H_6	Желтый	Желтый	Красный	
SO_2	»	»	»	При охлаждении
$HCOOH$	Оранжевый		»	
CH_3COOH	Вишн.-красный	Оранжевый	Розовый	
H_2O	Оранжевый	Желтый	Оранж.-красн.	Концентр. раст- вор кислоты
$C_6H_5NH_2$	Желтый	»	Желтый	
NH_3	»	Красный	Желтый	
p -бензол-азодиметиланилин ($K = 1,6 \cdot 10^{-11}$; $pH = 2,9-4,0$)				
C_6H_6	Желтый	Желтый	Красный	
SO_2	Оранжевый	»	»	При охлаждении
$HCOOH$	Красный			
CH_3COOH	Вишн.-красн.	Оранжевый	Фиол.-красн.	
H_2O	Оранжевый	Желтый	Розовый	
$C_6H_5NH_2$	Желтый	»	Оранж.-красн.	
NH_3	»	»	Желтый	Более концентр. раствор KNH_2
p -метилоранж ($K = 2 \cdot 10^{-11}$; $pH = 3,1-4,4$)				
C_6H_6	Не раств.	Желтый	Красный	
SO_2	Розовый			При охлаждении
$HCOOH$	Красный			
CH_3COOH	»	»	»	
H_2O	Розовый	»	»	Концентр. раст- вор кислоты
$C_6H_5NH_2$	Оранжевый	»	Оранжевый	
NH_3	Желтый	»	Желтый	Более концентр. раствор KNH_2
o -толуол-азо- o -толуидин				
C_6H_6	Оранж.-желт.	Оранж.-желт.	Красный	
SO_2	Желтый	Желтый	»	При охлаждении
$HCOOH$	Оранжевый			
CH_3COOH	Вишн.-красн.	Желт.-оранж.	»	
H_2O	Желт.-оранж.	Желтый	»	Концентр. раст- вор кислоты
$C_6H_5NH_2$	Желтый	»	Темн.-желт.	
NH_3	»			
NH_3	Зел.-желт.	Фиолетовый	Зел.-желт.	

(продолжение табл. 3)

Раствори- тель	Цвет раствора	Прибавлено основание	Прибавлена кислота	Примечание
<i>p</i> - толуол-азодиметиланилин				
C_6H_6 SO_2	Желтый »	Желтый »	Красный Фиол.-красн.	При охлаждении
$HCOOH$ CH_3COOH H_2O $C_6H_5NH_2$ NH_3	Красный Вишн.-красн. Красный Светложелтый Желтый »	Красный Желтый » » Фиолетовый	Фиол.-красн. Розовый Красный Желтый	
Бензол-азо- α -нафтиламин (рН = 3,7—5,0)				
C_6H_6 SO_2	Желтый Оранжевый Фиолетовый	Желтый Желт.-оранж.	Красный Фиолетовый	При охлаждении
$HCOOH$ CH_3COOH $C_6H_5NH_2$ NH_3	» Красный Оранжевый »	Красный Оранжевый Вишн.-красн.	Фиолетовый Вишн.-красн. Оранжевый	Концентр. раст- вор кислоты

становится красным или фиолетово-красным. Это изменение происходит в нейтральных и амфотерных растворителях и в концентрированных растворах кислот в слабоосновном анилине.

При растворении в кислых растворителях происходит тот же процесс, причем в безводной муравьиной кислоте равновесие (5) сдвинуто направо значительно сильнее, чем в ледяной уксусной кислоте.

В жидком аммиаке аминоказосоединения — очень слабые кислоты. Поэтому кислоты не изменяют окраски раствора, а при прибавлении основания раствор окрашивается (обычно в красный цвет), что можно приписать образованию ионов $ArN=NAr_1NH^+$.

При сильном охлаждении (до -70°) растворов аминоказосоединений в жидкой двуокиси серы их окраска изменяется. Изменение окраски такое же, как при добавлении кислоты к раствору при комнатной температуре. Из рассмотренных трех групп индикаторов аминоказосоединения наиболее основные. Как указывалось выше, двуокись серы реагирует с соединениями, содержащими трехвалентный азот, что, повидимому, обусловлено образованием координационной ковалентной связи между атомом азота и серы¹⁾ за счет свободной пары электронов азота. Будучи слабыми основаниями, аминоказосоединения, вероятно, образуют непрочные соединения с двуокисью серы, которые оказываются в значительной степени диссоциированными при комнатной температуре. При понижении температуры их устойчивость возрастает. Насыщение свободной пары электронов атома азота в индикаторе протоном (8) или атомом серы (9), приводящее к одинаковой конфигурации электронов атома азота в индикаторе, вызывает сходное изменение окраски.

Другим примером, объяснимым с той же точки зрения, т. е. возникновением связи между одним из атомов индикатора и растворителя, может служить изменение окраски растворов некоторых

¹⁾ Отметим, что растворы органических оснований в жидкой двуокиси серы проводят ток³¹.

индикаторов (например, фталенинов²⁴) в жидком аммиаке. Так как свободной парой электронов обладает атом в молекуле растворителя, то естественно, что изменение окраски раствора при охлаждении такое же, как при его подщелачивании при комнатной температуре. Образование нестойкого окрашенного соединения фенолфталена с аммиаком действительно было доказано³².

Коротко остановимся на изменении окраски растворов нитро- и азосоединений в жидком аммиаке в сравнительно концентрированных растворах основания (подробнее этот вопрос будет разобран позднее²⁶).

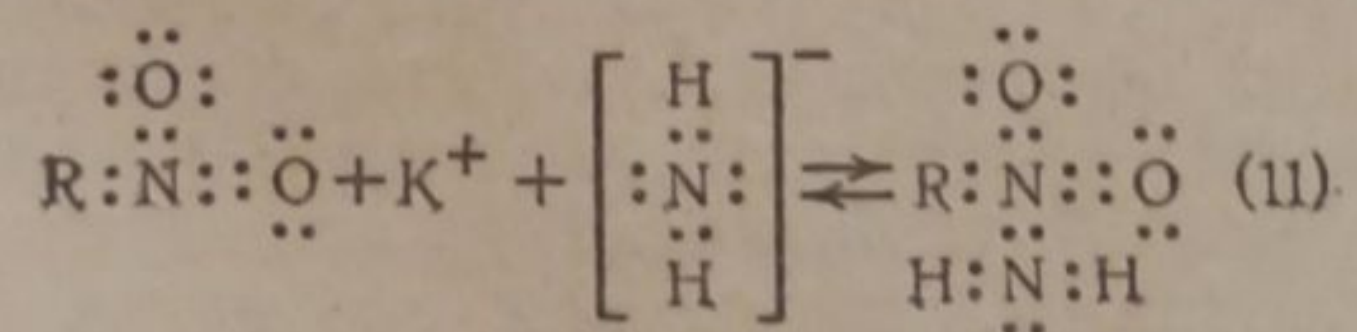
Так как в жидком аммиаке нитрофенолы нацело диссоциированы по уравнению (4), их растворы окрашены в желтый цвет, и окраска не изменяется при подщелачивании. Это соблюдается, пока концентрация основания мала. При увеличении концентрации основания окраска раствора изменяется. Установлено²⁶, что аналогичное изменение окраски происходит при прибавлении KNH_2 к раствору нитроанизола, нитродиметиланилина и нитробензола в жидком аммиаке. Это говорит в пользу предположения, что изменение окраски растворов нитрофенолов вызвано реакцией между нитрогруппой и NH_2^- . Можно показать, что эту реакцию следует рассматривать как частный пример своеобразного кислотно-основного равновесия, в котором нитросоединение играет роль кислоты. Реакционная способность нитросоединения зависит от основности растворителя и закономерно изменяется в зависимости от других заместителей, в частности от числа и положения нитрогрупп.

Эти положения могут быть доказаны большим числом фактов²⁶. Например, из нитробензолов только тринитробензол окрашивает водную или спиртовую щелочь в красный цвет; *m*-динитробензол окрашивает жидкий аммиак в фиолетовый цвет. Бесцветный раствор нитробензола в жидком аммиаке окрашивается при прибавлении KNH_2 . В гидразине же нитробензол дает окрашенный раствор, который проводит ток³³. Нитросоединения образуют окрашенные молекулярные соединения с аминами, причем максимальное число соединений приходится на тринитробензол и его производные.

Многие факты указывают на то, что в упомянутых реакциях нитросоединений с основаниями реагируют не протоны бензольного ядра, как полагают некоторые авторы, а нитрогруппы.

Электронная структура оснований (OH^- , NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, NH_2^- , N_2H_4) характеризуется наличием одной или двух свободных пар электронов¹).

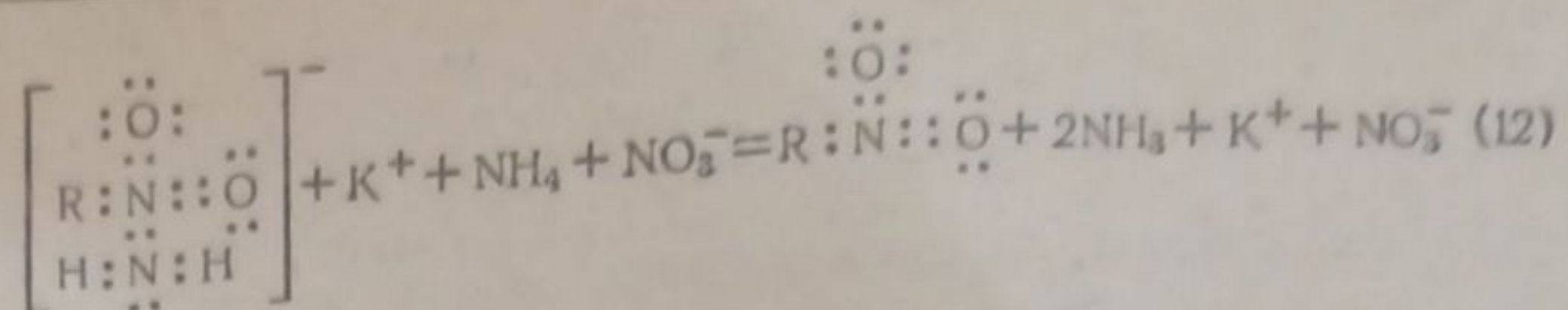
Реакция с нитрогруппой, вероятно, заключается в образовании координационной ковалентной связи между атомом азота нитрогруппы и атомом, отдающим свободную пару электронов²):



Так как координационная ковалентная связь между протоном и основанием прочнее, чем между основанием и нитрогруппой, то при прибавлении кислоты освобождается нитросоединение, что сопровождается восстановлением первоначальной окраски раствора:

¹) См. Льюис³⁵.

²) Растворы нитросоединений в аммиаке, аминах и гидразине проводят ток³¹.

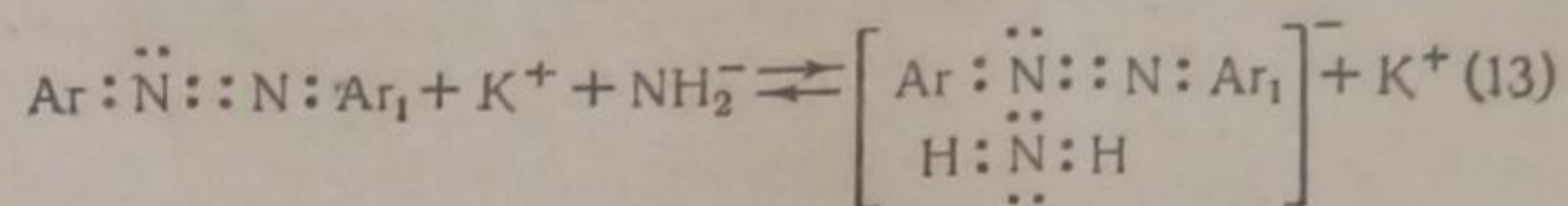


Надо заметить, что при реакции некоторых нитросоединений с основаниями в известных условиях или по истечении известного времени происходит более глубокое химическое взаимодействие, вследствие чего реакция может стать необратимой.

Известно, что строение азоксигруппы близко к строению нитрогруппы. Можно предположить, что и азоксисоединения функционируют, как индикаторы в жидком аммиаке. Этот вывод подтверждается опытом.

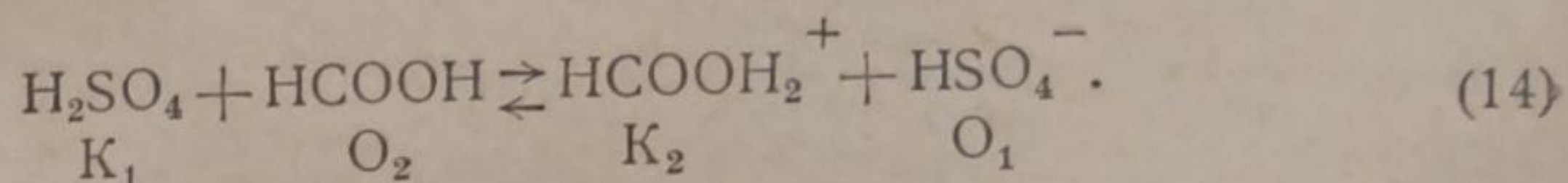
Растворы диметиламиноазосоединений в жидком аммиаке не изменяют окраски при добавлении небольшой концентрации основания, так как они не могут реагировать, как протонные кислоты. Однако при повышении концентрации основания наблюдается обратимое изменение окраски.

Возможно, что это вызвано такой реакцией:

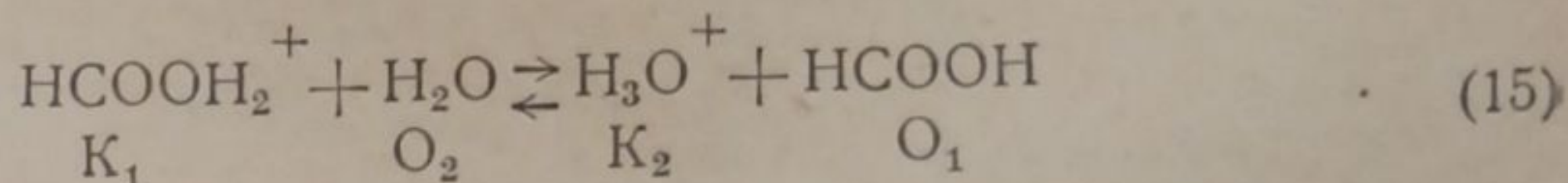


Гамметт и Дейруп указали³⁴, что колориметрирование растворов индикаторов — возможный путь установления практической шкалы кислотности, независимой от растворителя. Качественная картина, полученная в данной работе, подтверждает уместность такой попытки замены шкалы рН изолированной для каждого растворителя единой шкалой кислотности-основности.

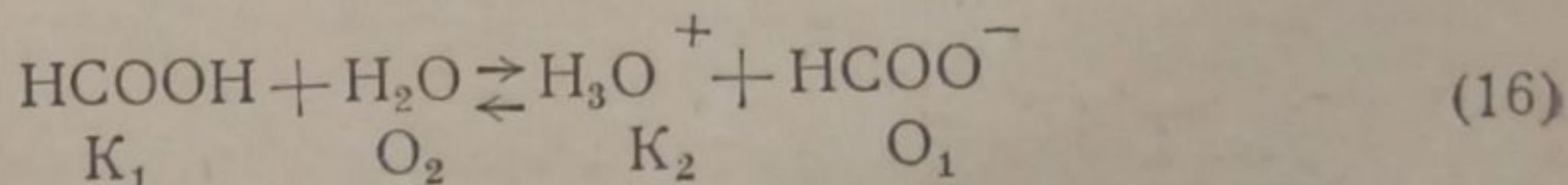
На самом деле, будем исходить из раствора H_2SO_4 в безводной муравьиной кислоте. Это — раствор кислоты в названном растворителе⁹:



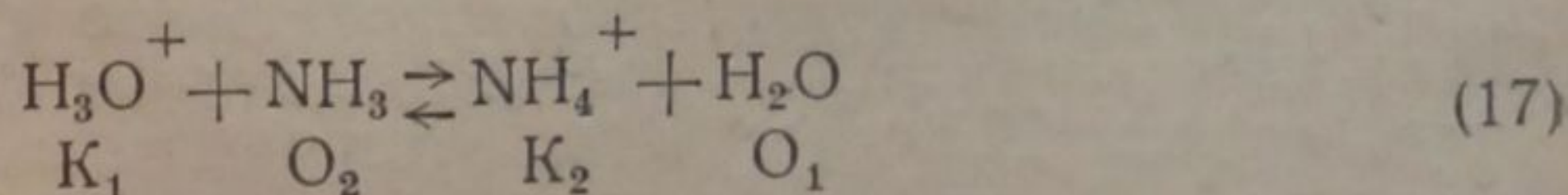
При прибавлении воды будет протекать сначала реакция



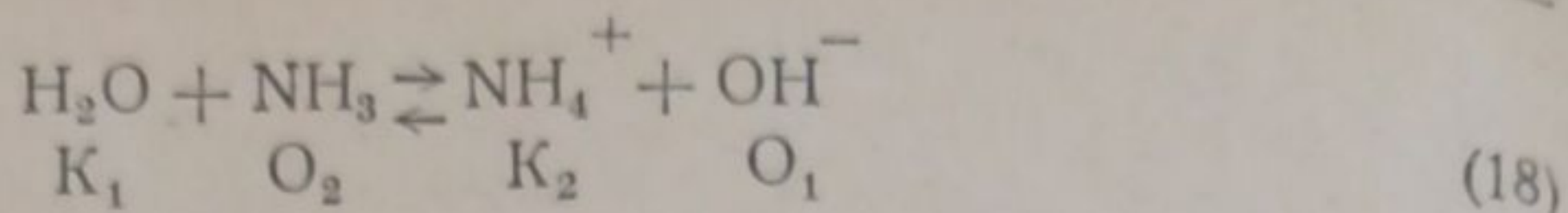
далее,



Раствор воды в муравьиной кислоте — раствор слабого основания. Дальнейшее прибавление воды сдвинет равновесие (16) нацело направо. В водный раствор кислоты прибавим аммиак. Концентрация H_3O^{+} начнет падать:

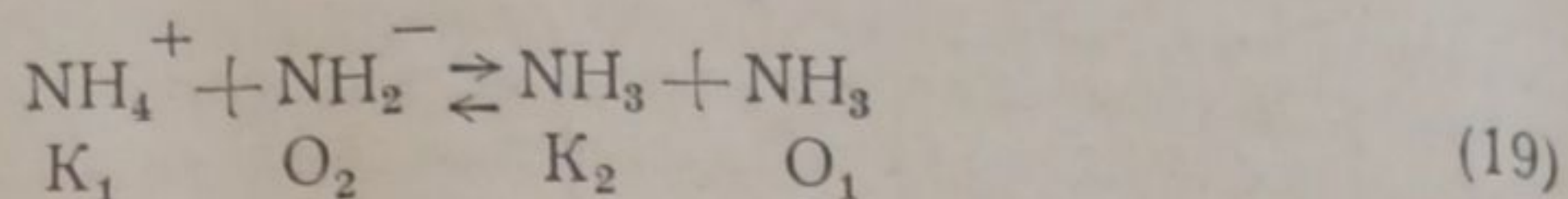


В некоторый момент раствор станет «нейтральным» ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7$). Дальнейшее прибавление аммиака приведет к возрастанию $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$:



Представим, что концентрация аммиака возросла настолько, что получился раствор воды в жидком аммиаке, т. е. раствор слабой кислоты.

Наличие в растворе аммонийной соли не безразлично. NH_4^+ в жидком аммиаке — сильная кислота. Прибавив амид калия в аммиачный раствор, мы можем удалить избыток NH_4^+



достигнуть нейтральности ($pH_{NH_3} = 16,5$), а затем получить щелочной раствор. Итак, в каждом из трех растворителей мы имели растворы «кислые», «нейтральные» и «щелочные». Очевидно, что, например, «кислый»¹⁾ раствор в жидком аммиаке — щелочнее²⁾ «основного»¹⁾ раствора в муравьиной кислоте. Применение рационально подобранных индикаторов позволяет разобраться и в менее очевидных случаях. Резюмируем основные результаты работы.

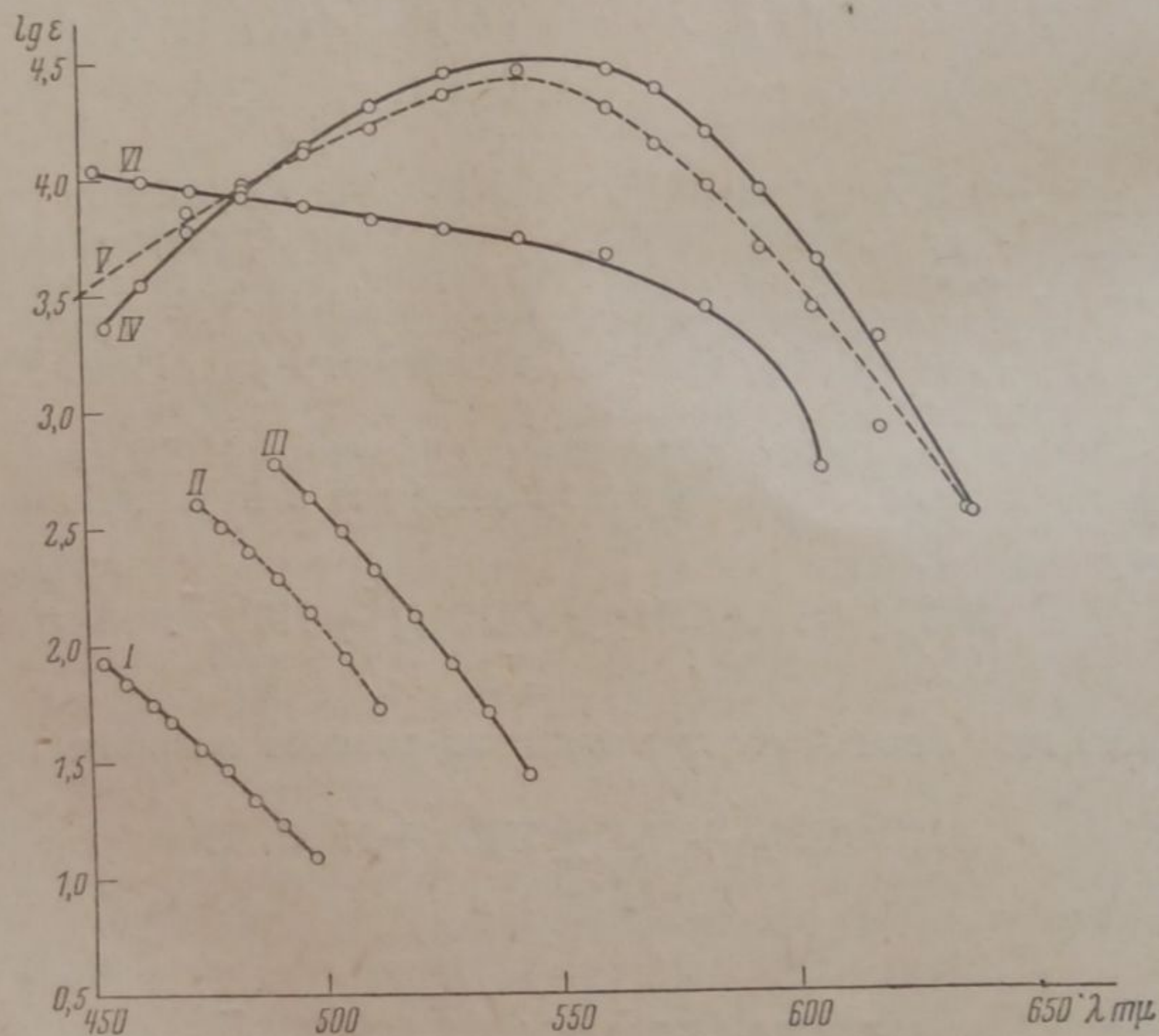


Рис. 1. Спектры поглощения растворов индикаторов. I — *o*-нитрофенол в H_2O , II — *o*-нитрофенол в жидком NH_3 , III — *o*-нитрофенол в 0,1*N* KOH, IV — бензол-азо- α -нафтиламин в жидком SO_2 низк. темп., V — бензол-азо- α -нафтиламин + кислота в жидком SO_2 комн. темп., VI — бензол-азо- α -нафтиламин в жидком SO_2 комн. темп.

Мы убедились в том, что индикаторное протонное равновесие закономерно зависит от кислотно-основных свойств индикатора и растворителя. Наряду с этим мы пришли к выводу, что явления,

¹⁾ В шкале pH данного растворителя.

²⁾ В единой шкале кислотности-основности.

специфичные для этого равновесия, могут иметь место и в отсутствие протонов. Есть основания полагать, что в рассмотренных нами примерах соединения, выполнявшие роль кислоты, обязаны этому тем, что они заключают атомы, способные подобно протону насыщать свободную пару электронов основания. Поэтому наряду с апротонными кислотами в равновесии могут участвовать и протонные кислоты — обычно на правах более сильных¹⁾.

В настоящее время производятся спектрофотометрические измерения с объектами, упомянутыми в данной работе. В качестве примера приводим кривые поглощения растворов нитрофенола в жидком аммиаке и водной щелочи и раствора бензол-азо- α -нафтиламина в жидкой двуокиси серы при комнатной и низкой температуре в отсутствие кислоты и при комнатной температуре с прибавлением кислоты (рис. 1²⁾).

Параллельное изучение растворов веществ в растворителях с различными свойствами может пролить свет на строение растворенного вещества.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
22 июня 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. **169**, 52, 1934.
2. J. N. Brönsted, Ber. **61**, 2049, 1928.
3. J. N. Brönsted, R. P. Bell, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2478, 1931.
4. V. La Mer, H. C. Downes, J. Am. Chem. Soc., **53**, 888, 1931.
5. V. La Mer, H. C. Downes, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1840, 1933.
6. V. La Mer, H. C. Downes, Chem. Rev. **13**, 47, 1933.
7. А. И. Шатенштейн, жур. физич. химии, **10**, 766, 1937.
8. L. P. Hammett, N. Dietz, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4795, 1930.
9. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 4239, 1932.
10. F. N. Hall, J. B. Conant, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3047, 1927.
11. J. B. Conant, F. N. Hall, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3062, 1927.
12. J. B. Conant, T. H. Werner, J. Am. Chem. Soc., **52**, 4436, 1930.
13. F. N. Hall, J. Am. Chem. Soc., **52**, 5115, 1930.
14. I. M. Kolthoff, A. Willmann, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1007, 1934.
15. I. M. Kolthoff, A. Willmann, J. Am. Chem. Soc., **56**, 1014, 1934.
16. A. Hantzsch, W. Langbein, Z. anorg. Chem., **204**, 193, 1932.
17. A. Hantzsch, W. Voigt, Ber., **62**, 968, 1929.
18. E. C. Franklin, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **23**, 277, 1899.
19. E. C. Franklin, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **27**, 191, 1905.
20. E. C. Franklin, Z. physik. Chem., **69**, 272, 1909.
21. F. A. Smith, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2162, 1927.
22. Е. Н. Гурьянова, В. А. Плесков, журн. физич. химии, **8**, 345, 1936.
23. А. И. Шатенштейн, журн. физич. химии, **8**, 696, 1936.
24. А. И. Шатенштейн, журн. физич. химии, **8**, 613, 1936.
25. Г. С. Маркова, А. И. Шатенштейн, Журн. физич. химии (в печати).
26. А. И. Шатенштейн (готовится к печати).
27. Landolt-Börnstein, Physik. Chem., Tabellen.
28. R. Löwenherz, Z. physik. Chem., **25**, 385, 1898.
29. W. Klatt, Z. anorg. Chem., **232**, 393, 1937.
30. J. D. Bernal, H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc., **151**, 420, 1935.
31. H. Ulich, Z. Elektrochem., **39**, 483, 1933.
32. J. W. Glattfeld, D. Macmillan, J. Am. Chem. Soc., **58**, 898, 1936.
33. P. Walden, Z. physik. Chem., **168**, 419, 1934.
34. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721, 1932.
35. G. N. Lewis, Valence and the structure of atoms and molecules, 141, 1923.

¹⁾ Вопрос об определениях понятий «кислота» и «основание» мы разбираем в специальной статье (журн. общей химии — в печати).

²⁾ По измерениям Е. Израилевич.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский

Для современных химических синтезов при высоких давлениях поведение газовых растворов представляет особенный интерес. Если принять во внимание разнообразие составов газовых смесей, условий температуры и давления, то станет очевидной вся непосильность чисто экспериментального определения зависимости $p-v-T$ даже для технически важных газовых смесей. Поэтому предсказание зависимости $p-v-T$ для газовых смесей по известным экспериментально определенным зависимостям для чистых компонентов может иметь большое теоретическое и практическое значение.

Постановка проблемы, конечно, не является новой. Известны и методы, предложенные для ее решения: закон Гиббса¹-Дальтона², правило Амага³, комбинирование констант в уравнениях состояния для чистых газов⁴⁻⁷.

Формулировка Гиббса¹: «Давление смеси различных газов равно сумме давлений чистых газов при тех же самых значениях их термодинамических потенциалов» сводится^{8,9} к тому, что парциальное давление компонента газовой смеси равно давлению чистого компонента, занимающего при данной концентрации объем газовой смеси.

Экспериментальная проверка закона Гиббса-Дальтона показала его неприменимость для реальных газов при высоких давлениях^{10,11}. Из теоретических соображений следует, что этот закон является справедливым только для смеси идеальных газов. Действительно, по закону Гиббса-Дальтона парциальное давление компонента не зависит от присутствия других газов. Понятно, что в случае смеси реальных газов с их молекулярными силовыми полями и конечными объемами молекул это положение является невыполнимым.

Правило Амага об аддитивности объемов имеет то преимущество перед законом Гиббса-Дальтона, что оно приложимо к идеальным растворам реальных газов. По современным статистическим представлениям¹², образование идеального раствора возможно только в том случае, если компоненты обладают одинаковыми молекулярными силовыми полями и равными молярными объемами. Оба эти требования сильно суживают область применения правила Амага.

В настоящее время лучшие результаты по предсказанию поведения газовой смеси дает комбинирование констант в уравнениях состояния для чистых газов⁴. Но этот метод дал положительные результаты при давлениях в несколько сот атмосфер лишь в последние годы, когда были предложены уравнения состояния, хорошо передающие зависимость $p-v-T$ в широком интервале температур и давлений.

Обширная проверка метода комбинирования констант в уравнении состояния Битти-Бриджмена¹³ была произведена с большим успехом Битти⁶ и Битти и Икхара⁷ для ряда газовых смесей в широкой области температур при давлениях до 300 ат. Проверка применимости этого метода в случае более высоких давлений, выполненная Деминг и Шуп¹⁴, дала, к сожалению, значительно худшие результаты. Уравнение Битти-Бриджмена непригодно при высоких давлениях порядка 500—1000 ат.

Применение теории Гильдебранда о правильных растворах к газовым смесям позволило вывести для последних уравнение состояния¹⁵

$$p = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 + f(v, N_2), \quad (1)$$

где общее давление p и давления чистых компонентов p_1^0 и p_2^0 взяты при одном и том же молярном объеме v ; N_1 и N_2 — молярные доли компонентов; функция f зависит только от объема и состава, но не от температуры.

Если для правильного газового раствора известна зависимость $p-v$ для одной температуры, то нетрудно вычислить значения этой функции при различных объемах и составах и получить, таким образом, возможность предсказывать зависимость

$p-v$ для других температур. Хотя это и сильно сокращает экспериментальную работу, но тем не менее весьма заманчиво определить функцию f , совсем не прибегая к экспериментальному изучению сжимаемости газовых смесей.

Джиллиленд¹⁶ предложил уравнение состояния для газовых смесей, которое является частным случаем уравнения (1). Ход рассуждений Джиллиленда был, впрочем, совершенно другим и не связан с теорией правильных растворов. Уравнение Джиллиленда имеет следующий вид:

$$p = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 + N_1 \cdot N_2 (\sqrt{\Phi_2'} - \sqrt{\Phi_2''})^2, \quad (2)$$

где Φ_2' и Φ_2'' — отрицательные отрезки, отсекаемые на оси ординат изометриками для чистых газов

$$\begin{aligned} p_1^0 &= \Phi_1' T - \Phi_2', \\ p_2^0 &= \Phi_2'' T - \Phi_2''. \end{aligned}$$

В уравнении Джиллиленда общее давление и давления чистых компонентов относятся, как и в уравнении (1), к одному и тому же молярному объему. По Джиллиленду функция f всегда имеет положительное значение, что опровергается имеющимся экспериментальным материалом. Например, для воздуха $f(v, N_2)$ имеет отрицательное значение. Для азото-водородной смеси и смеси водород — окись углерода $f(v, N_2)$ при низких давлениях положительна, но при увеличении давления значения $f(v, N_2)$ уменьшаются, проходят через нуль, становятся отрицательными и возрастают по абсолютной величине с ростом давления.

Таким образом и уравнение Джиллиленда не передает удовлетворительным образом сжимаемости газовых смесей при высоких давлениях вопреки высказанному в американской литературе мнению, что оно является лучшим уравнением состояния для газовых смесей¹⁷.

Если для образования идеального раствора компоненты должны иметь равные молярные объемы, т. е. одинаковые зависимости $p-v-T$, то для правильного раствора, как было доказано¹⁸, компоненты должны обладать параллельными изометриками, т. е.

$$p_1^0 - p_2^0 = f(v). \quad (3)$$

Вычисляя $f(v, N)$ для исследованных газовых смесей, мы обнаружили, что значение этой функции тем больше, чем больше $p_1^0 - p_2^0$. Далее мы нашли, что перемена знака у $f(v, N_2)$, о которой говорилось выше, совпадает с переменной знака у $p_1^0 - p_2^0$. Поэтому мы предположили, что $f(v, N_2)$ прямо пропорциональна $p_1^0 - p_2^0$. Зависимость $f(v, N_2)$ от состава мы выразили, как и Джиллиленд, произведением молярных долей компонентов $N_1 \cdot N_2$. Таким образом

$$f(v, N_2) = a \cdot N_1 N_2 \cdot (p_1^0 - p_2^0), \quad (4)$$

где a может зависеть только от температуры.

Уравнение (1) примет тогда вид:

$$p = p_1^0 N_1 + p_2^0 N_2 + a \cdot N_1 \cdot N_2 (p_1^0 - p_2^0). \quad (5)$$

В случае идеальных растворов $p_1^0 = p_2^0$, и уравнение (5) переходит, как это и должно быть, в

$$p = p_1^0 = p_2^0.$$

Хотя уравнение (1) было выведено для правильных растворов, тем не менее уравнение (5), как показала опытная проверка, применимо и к газовым смесям, компоненты которых не обладают параллельными изометриками.

Для проверки уравнения (5) мы воспользовались почти всем экспериментальным материалом для сжимаемости газовых смесей.

Мэссон и Доллей¹⁹ исследовали сжимаемость смесей аргон—этилен пяти составов при $24,95^\circ$ и при давлениях от 30 до 125 ат. Ими же были изучены сжимаемости чистых компонентов при указанных условиях. В целях удобства мы интерполировали данные Мэссон и Доллей на молярные доли 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8.

Для нахождения давлений чистых аргона и этилена при объемах, равных молярным объемам смесей, мы пользовались построенными в большом масштабе графиками

$$\Delta = v \left(\frac{pv}{RT} - 1 \right)$$

против $\frac{1}{v}$. Зная давления чистых аргона и этилена и общее давление смеси, нетрудно вычислить $f(v, N_2)$. Значения $f(v, N_2)$ мы делили на произведение молярных долей аргона и этилена, и полученные частные наносили на график против $p_1^0 - p_2^0$. Как видно из рис. 1, все четыре состава попали на одну общую прямую, что и является подтверждением правильности уравнения (5).

Коэффициент a был найден нами по способу наименьших квадратов, причем всем значениям $\frac{f(v, N_2)}{N_1 \cdot N_2}$ придавался «вес», равный произведению соответствующих молярных долей аргона и этилена. Поступали мы так из тех соображений, что при малом значении $N_1 \cdot N_2$ даже при большом отклонении точки $\frac{f(v, N_2)}{N_1 \cdot N_2}$ от прямой ошибка в общем давлении будет небольшой. Для смеси аргон — этилен a оказалось равным 0,474. Тогда сжимаемость смесей аргон — этилен может быть передана уравнением

$$p = p_A^0 \cdot N_A + p_{C_2H_4}^0 \cdot N_{C_2H_4} + 0,474 \cdot N_A \cdot N_{C_2H_4} (p_A^0 - p_{C_2H_4}^0). \quad (6)$$

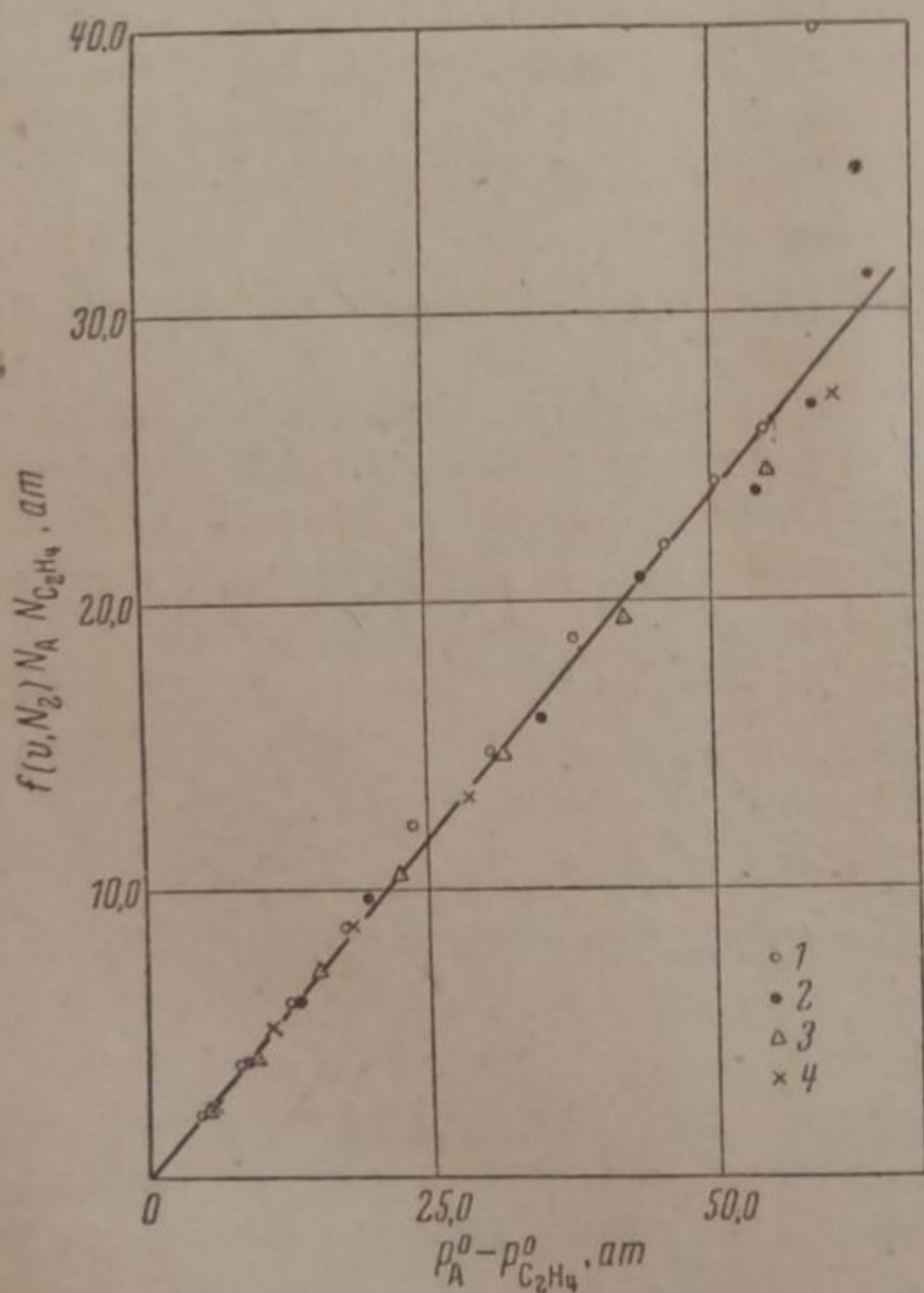


Рис. 1. Газовая смесь аргон — этилен 24,95° С. 1 — 0,2 $N_{C_2H_4}$; 2 — 0,4 $N_{C_2H_4}$; 3 — 0,6 $N_{C_2H_4}$; 4 — 0,3 $N_{C_2H_4}$.

В табл. 1 приведено сопоставление вычисленных по уравнению (6) и наблюдаемых Мэссон и Доллей общих давлений. Только в двух случаях расхождение составило больше 1%, а для всей остальной массы данных ошибки не превышают сотых или десятых процента.

Смесь кислород — этилен была изучена Мэссон и Доллей¹⁹ при трех составах, при температуре 24,95° и при давлениях от 30 до 125 ат. Эти же исследователи измерили сжимаемость чистых компонентов при указанных условиях.

Коэффициент a для смеси кислород — этилен, вычисленный по способу наименьших квадратов с учетом «веса», оказался равным

0,520. Уравнение состояния для этой смеси примет тогда вид

$$p = p_{O_2} \cdot N_{O_2} + p_{C_2H_4} \cdot N_{C_2H_4} + 0,520 \cdot N_{O_2} \cdot N_{C_2H_4} (p_{O_2}^0 - p_{C_2H_4}^0). \quad (7)$$

Таблица 1

Сжимаемость газовой смеси аргон—этилен при температуре 24,95°

P ат	$N_{C_2H_4} = 0,2$		$N_{C_2H_4} = 0,4$		$N_{C_2H_4} = 0,6$		$N_{C_2H_4} = 0,8$		Средняя ква- дратическая ошибка, в %
	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	
30	0,001272	— 0,07	0,001306	— 0,03	0,001355	0,00	0,001423	+ 0,17	0,09
40	0,001716	— 0,07	0,001779	— 0,03	0,001868	— 0,08	0,002005	— 0,08	0,07
50	0,002167	— 0,08	0,002270	+ 0,06	0,002419	— 0,04	0,002568	— 0,06	0,06
60	0,002626	— 0,10	0,002772	— 0,17	0,003011	+ 0,05	0,003438	+ 0,12	0,12
70	0,003086	— 0,17	0,003308	+ 0,26	0,003642	+ 0,09	0,004346	+ 1,33	0,68
80	0,003535	— 0,09	0,003857	+ 0,46	0,004314	+ 0,20	0,005333	+ 0,33	0,30
90	0,004040	— 0,15	0,004386	— 0,02	0,005025	+ 0,41	—	—	0,25
100	0,004527	— 0,03	0,004970	+ 0,43	—	—	—	—	0,30
105	0,004766	— 0,05	0,005247	+ 0,26	—	—	—	—	0,19
110	0,005010	0,00	0,005501	+ 0,23	—	—	—	—	0,16
115	0,005155	— 1,62	—	—	—	—	—	—	1,62
Средняя ква- дратическая ошибка, в %	—	0,50	—	0,25	—	0,18	—	0,57	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных 0,40%.

Из табл. 2 и рис. 2 видно, что уравнение (5) для смеси кислород—этилен оправдывается еще лучше, чем для смеси аргон—этилен. Наибольшая ошибка не превышает 0,5%.

Смеси аргон—этилен и кислород—этилен были изучены при различных составах, но при одной только температуре. Поэтому на этих двух смесях мы могли проверить зависимость $f(v, N_2)$ только от состава и разности давлений чистых компонентов, но не были

Таблица 2

Сжимаемость газовой смеси кислород—этилен при температуре 24,95°

P ат	$N_{C_2H_4} = 0,254$		$N_{C_2H_4} = 0,5008$		$N_{C_2H_4} = 0,6000$		Средняя квад- ратическая ошибка, в %
	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	
30	0,001281	— 0,13	0,001332	+ 0,20	0,001350	— 0,23	0,19
40	0,001731	— 0,05	0,001824	0,17	0,001863	— 0,30	0,20
50	0,002191	— 0,14	0,002341	0,26	0,002409	— 0,30	0,24
60	0,002659	— 0,18	0,002882	0,23	0,002991	— 0,20	0,20
70	0,003135	— 0,31	0,003445	0,14	0,003614	— 0,27	0,25
80	0,003620	— 0,24	0,004037	0,26	0,004274	— 0,21	0,24
90	0,004111	— 0,24	0,004547	0,31	0,004963	— 0,18	0,25
95	—	—	0,004960	0,37	0,005320	— 0,13	0,28
100	0,004611	— 0,17	0,005278	0,46	—	—	0,35
110	0,005113	— 0,11	—	—	—	—	0,11
Средняя квад- ратическая ошибка, в %	—	0,19	—	0,28	—	0,23	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных 0,24%.

еще в состоянии ответить на вопрос, является ли коэффициент a функцией температуры, или нет.

Мы рассмотрим теперь газовую смесь, изученную при одном составе, но при различных температурах.

Амага²¹ измерил сжимаемости воздуха, азота и кислорода в широком интервале температур и давлений. Воздух является не бинарной, а тройной системой, да и то если принимать во внимание из редких газов только аргон. Так как сжимаемость аргона при высоких давлениях не изучена, то мы приняли смесь аргона и азота за один компонент.

Несмотря на то, что проверку уравнения (5) мы произвели до очень высоких давлений (2700 ат), $f(v, N_2)$, как и в случае первых двух смесей, являлась линейной функцией от $p_1^0 - p_2^0$. Кроме того обнаружился чрезвычайно интересный факт, что коэффициент a не зависит от температуры, так как $f(v, N_2)$, отложенные против $p_1^0 - p_2^0$, для всех температур попали на одну общую прямую (рис. 3).

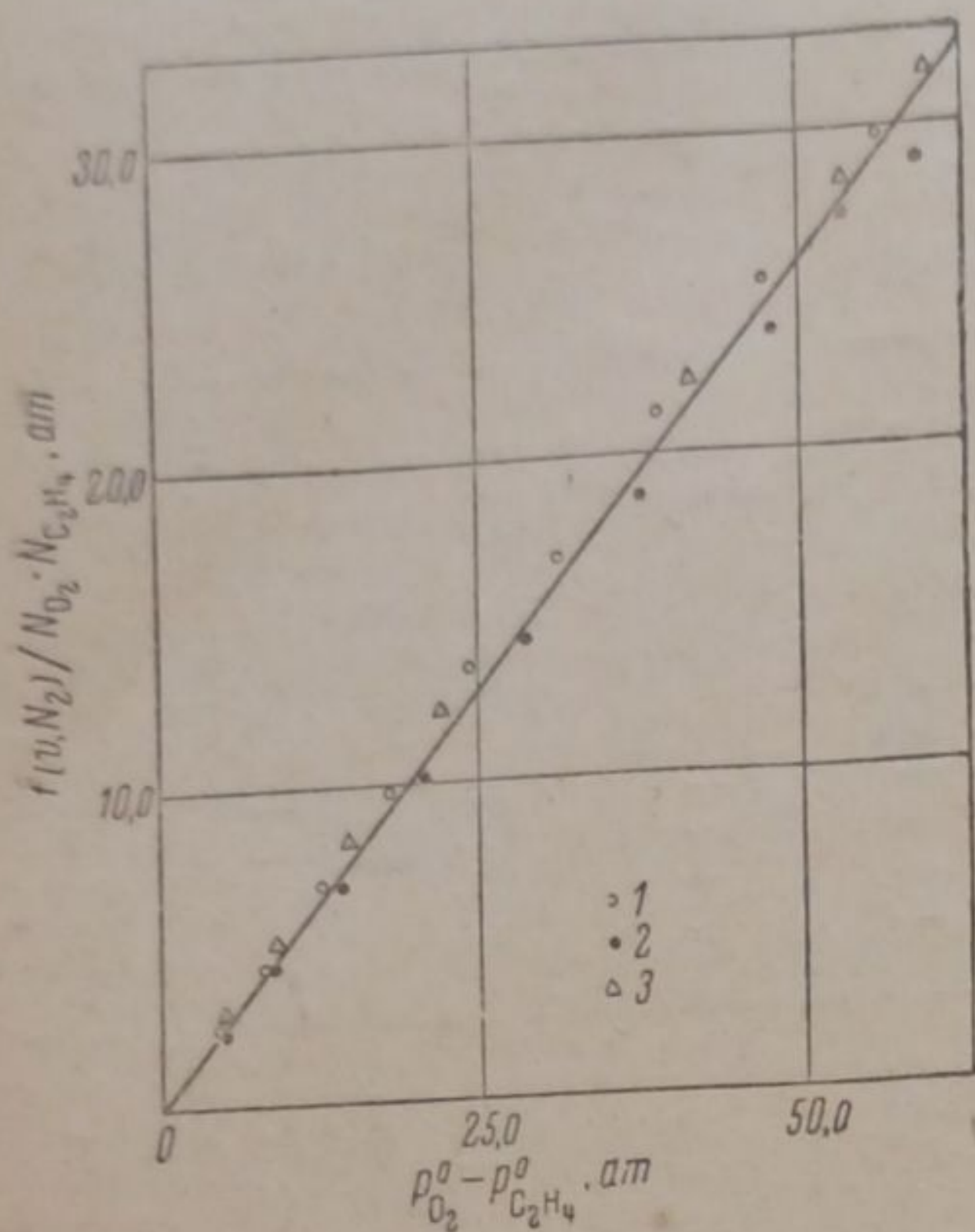


Рис. 2. Газовая смесь кислород—этилен, 24,95° С. 1 — 0,2540 $N_{C_2H_4}$; 2 — 0,5008 $N_{C_2H_4}$; 3 — 0,6000 $N_{C_2H_4}$

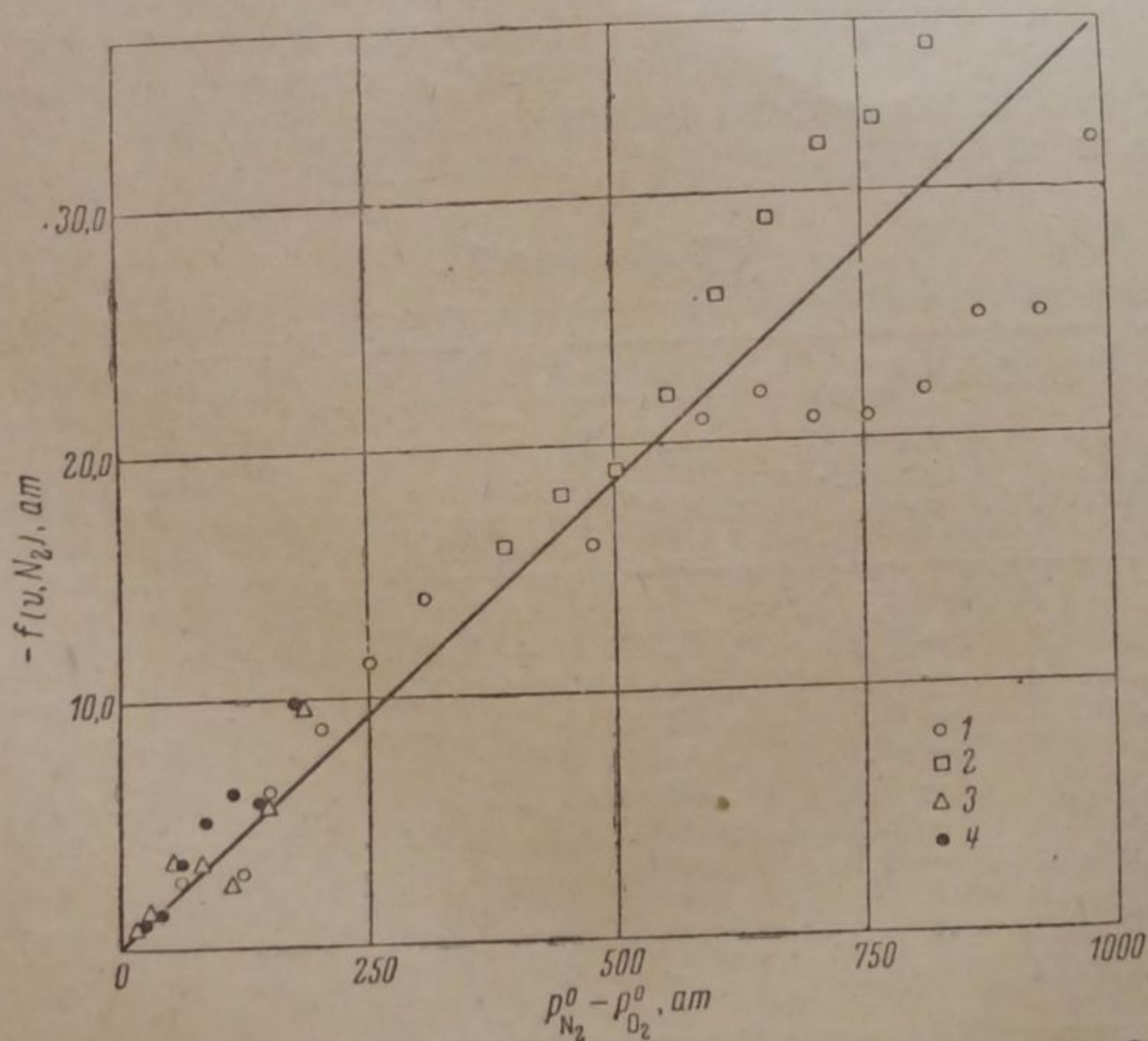


Рис. 3. Воздух. 1 — 0°; 2 — 15,70°; 3 — 99,45°; 4 — 199,45° С

Коэффициент a , вычисленный по способу наименьших квадратов, но без учета «веса», так как все данные относятся к одному и

тому же составу, равен 0,223, и уравнение (5) для смеси азота и кислорода запишется:

$$p = p_{N_2}^0 \cdot N_{N_2} + p_{O_2}^0 \cdot N_{O_2} + 0,223 \cdot N_{O_2} \cdot N_{N_2} (p_{O_2}^0 - p_{N_2}^0). \quad (8)$$

Из табл. 3 видно, насколько хорошо уравнение (8) передает сжимаемость воздуха при температурах от 0 до 200° до давлений 2700 ат.

Мы изложим теперь результаты проверки уравнения (5) на газовой смеси, сжимаемость которой изучена и при различных составах и в широком температурном интервале. Мы имеем в виду смесь метан—азот, исследованную Кейес и Беркс⁵ при трех составах и при температурах от 0 до 200°.

Сжимаемость чистого азота была изучена Смитом и Тэйлором²², а метана — Кейес и Беркс²³ на том же самом аппарате, что и сжимаемость смеси.

Таблица 3
Сжимаемость воздуха

P ат	0°		15,7°		99,45°		199,45°		Средняя ква- дратическая ошибка, в %
	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	
200	—	—	—	—	0,006086	+ 0,10	—	—	0,10
300	0,01220	0,17	—	—	0,008593	0,13	0,006756	0,07	0,14
400	0,01470	— 0,38	—	—	0,010740	+ 0,38	0,008537	0,00	0,38
500	0,01666	+ 0,16	—	—	0,012530	0,08	0,010120	0,26	0,16
600	0,01822	0,23	—	—	0,014050	— 0,27	0,011520	0,32	0,28
700	0,01951	0,30	—	—	0,015390	+ 0,03	0,012770	0,29	0,24
800	0,02059	0,33	—	—	0,016570	+ 0,35	0,013890	0,09	0,28
900	—	—	—	—	—	—	0,014900	0,39	0,39
1 100	0,02303	— 0,15	0,02241	+ 0,14	—	—	—	—	0,15
1 200	0,02371	— 0,14	0,02309	0,04	—	—	—	—	0,10
1 300	0,02434	— 0,06	0,02374	0,12	—	—	—	—	0,09
1 400	0,02492	— 0,13	0,02434	0,26	—	—	—	—	0,21
1 500	0,02545	— 0,32	0,02489	0,32	—	—	—	—	0,32
1 600	0,02594	— 0,43	0,02541	0,36	—	—	—	—	0,40
1 700	0,02641	— 0,47	0,02588	0,28	—	—	—	—	0,39
1 800	0,02686	— 0,42	0,02634	0,32	—	—	—	—	0,37
1 900	0,02727	— 0,48	0,02676	0,38	—	—	—	—	0,43
2 000	0,02767	— 0,33	0,02717	0,51	—	—	—	—	0,43
2 100	0,02807	+ 0,05	0,02740	— 1,38	—	—	—	—	0,98
2 200	0,02843	+ 0,39	0,02793	+ 0,94	—	—	—	—	0,72
2 300	0,02879	+ 1,00	0,02829	1,27	—	—	—	—	1,14
2 400	0,02911	1,10	0,02862	1,45	—	—	—	—	1,29
2 500	0,02944	1,43	0,02895	1,66	—	—	—	—	1,55
2 600	0,02976	1,78	0,02927	2,04	—	—	—	—	1,91
2 700	—	—	0,02956	2,21	—	—	—	—	2,21
Средняя ква- дратическая ошибка, в %		0,64	—	1,06	—	0,23	—	0,24	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных 0,55%

Из рис. 4 видно, что $f(v, N_2)$ линейно зависит от $N_1 \cdot N_2 (p_1^0 - p_2^0)$. Температурный ход коэффициента a , повидимому, вызван ошибками опыта. Подтверждение этому предположению мы видим в том, что для смеси 19,46 % N_2 — 80,54 % CH_4 a показывает ход с температурой, а для другой смеси, очень близкой к первой по составу,

20,46% N_2 — 79,54 % CH_4 , α не зависит от температуры. Мы приняли, что α постоянно, и вычислили по способу наименьших квадратов, с учетом «веса» данных, значение α . Оно оказалось равным 0,464. Тогда для смеси метан — азот уравнение (5) примет вид:

$$p = p_{N_2}^0 \cdot N_{N_2} + p_{CH_4}^0 \cdot N_{CH_4} + 0,464 \cdot N_{N_2} \cdot N_{CH_4} (p_{N_2}^0 - p_{CH_4}^0). \quad (9)$$

Вычисленные по уравнению (9) общие давления смесей метан — азот очень хорошо согласуются с наблюдаемыми.

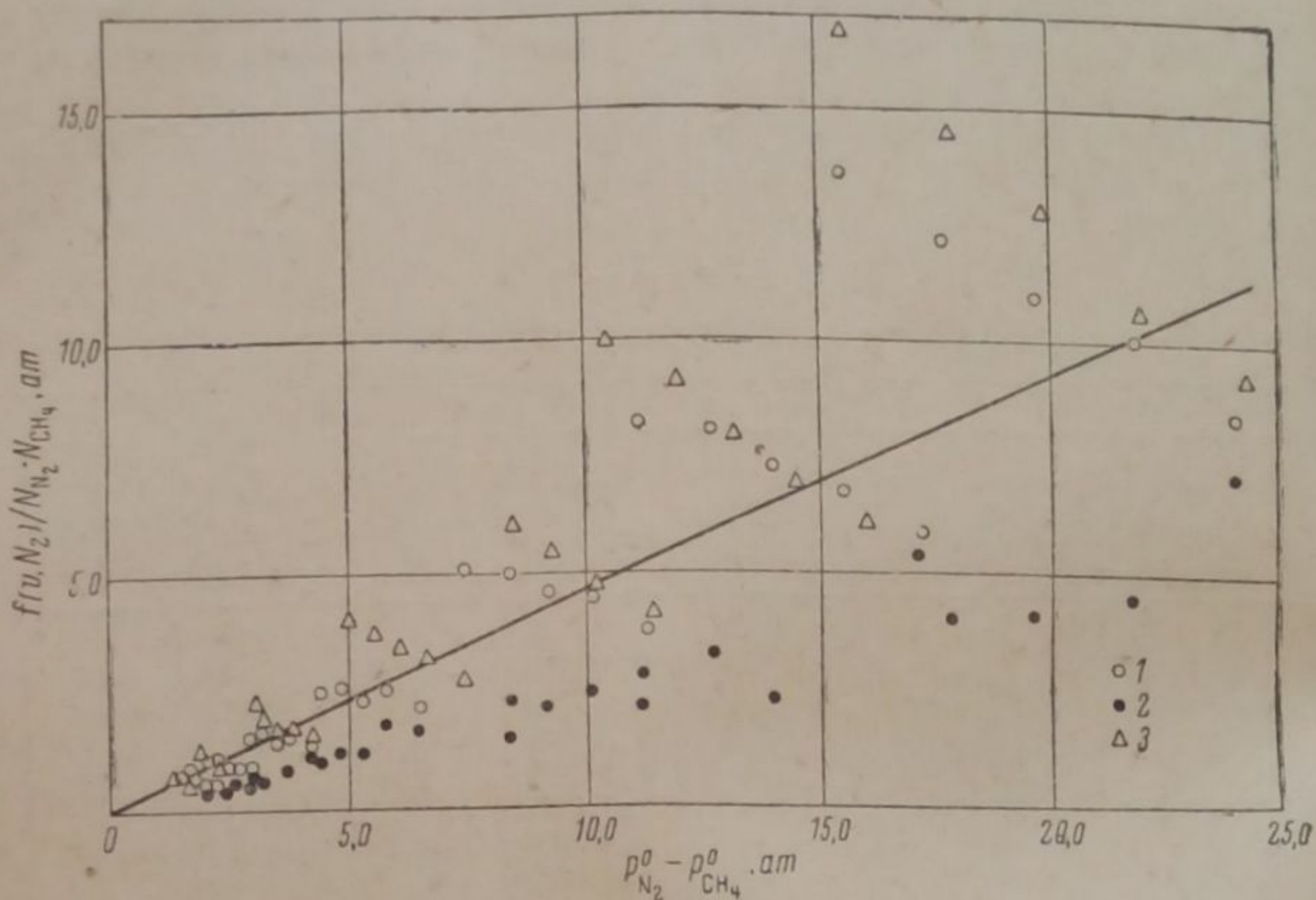


Рис. 4. Газовая смесь азот—метан при температурах 0 — 200° С.
1 — 19,46% N_2 — 80,54% CH_4 ; 2 — 29,46% N_2 — 79,54% CH_4 ; 3 — 56,66% N_2 — 43,34% CH_4

Битти⁶ вычислил сжимаемость этих же смесей, комбинируя константы в уравнении состояния Битти-Бриджмена. Средняя квадратическая ошибка для смеси 19,46% N_2 — 80,54% CH_4 по уравнению (9) составила 0,18%, а по уравнению Битти-Бриджмена 0,30%; для 20,46% N_2 — 79,54% CH_4 уравнение (9) дало среднюю квадратическую ошибку в 0,35%, а уравнение Битти-Бриджмена 0,14%. Наконец, для смеси 56,66% N_2 — 43,34% CH_4 по уравнению (9) средняя квадратическая ошибка равна 0,34, а по уравнению Битти-Бриджмена 0,63%.

Таким образом, уравнение (9) и уравнение Битти-Бриджмена одинаково хорошо передают зависимость $p-v-T$ для смесей азот — метан, первое даже несколько лучше.

В рассмотренных нами до сих пор случаях разность давлений чистых компонентов $p_1^0 - p_2^0$ при всех исследованных составах, температурах и давлениях не меняла знака. Но мы уже указывали, что бывают газовые смеси, у которых $p_1^0 - p_2^0$ меняет знак, причем происходит и перемена знака и у $f(v, N_2)$. Примером такой смеси может служить азото-водородная смесь.

Бартлетт²⁴ исследовал сжимаемость смесей азот — водород девяти составов и чистых азота и водорода при 0° до давлений 1000 ат. В целях удобства мы интерполировали его данные на молярные доли 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и произвели для этих составов проверку урав-

нения (5). Из рис. 5 видно, что перемена знака у $p_1^0 - p_2^0$ и $f(v, N_2)$ не происходит одновременно, и создается впечатление, что прямая не проходит через начало координат. Тем не менее мы провели ее по способу наименьших квадратов с учетом «веса» через начало координат, так как ошибка при этом получается небольшая. Значение a равно 0,519, и уравнение (5) для азото-водородной смеси при 0° запишется:

$$p = p_{N_2}^0 \cdot N_{N_2} + p_{H_2}^0 \cdot N_{H_2} + 0,519 \cdot N_{N_2} \cdot N_{H_2} (p_{H_2}^0 - p_{N_2}^0). \quad (10)$$

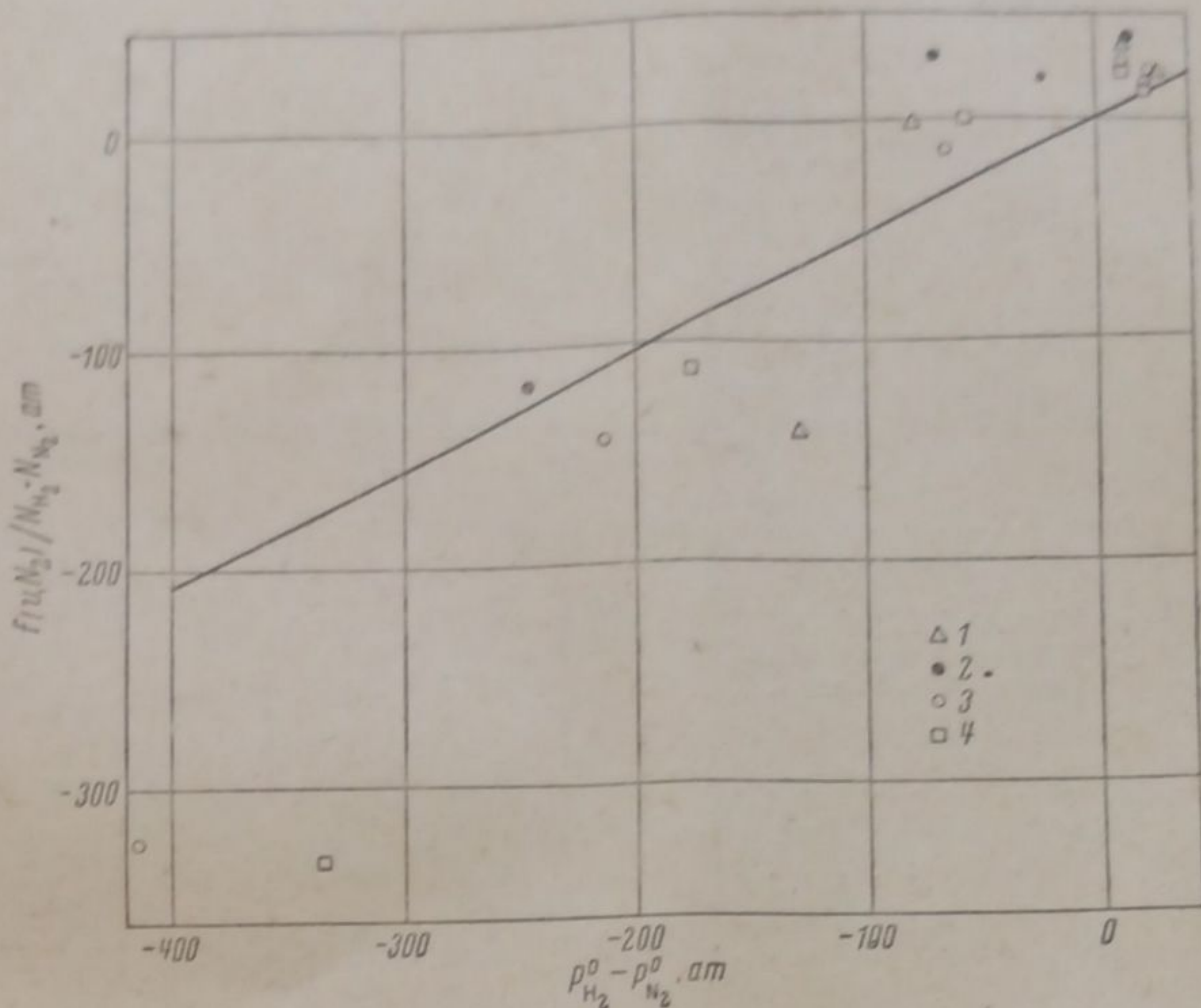


Рис. 5. Азото-водородная смесь при 0° С. 1 — $0,2 N_{N_2}$; 2 — $0,4 N_{N_2}$; 3 — $0,6 N_{N_2}$; 4 — $0,8 N_{N_2}$.

Сопоставление вычисленных по этому уравнению общих давлений с наблюдаемыми приведено в табл. 10. Хотя ошибки и больше, чем в ранее рассмотренных случаях, но все же усложнение уравнения (5) введением в него второй константы вряд ли компенсировалось бы уменьшением ошибок. Введение второй константы кроме того затруднило бы аналитическое вычисление летучести компонентов газовых смесей. Далее мы покажем, что уравнение (10) с вполне приемлемой точностью позволяет вычислять летучести азота и водорода в их смеси при 0° .

Бартлетт с сотрудниками¹⁰ исследовал сжимаемость 1:3 азото-водородной смеси в интервале температур от -70 до 300° и при давлениях до 1000 ат . Для этого интервала температур и давлений имеются данные $p-v-T$ для чистых азота и водорода, также измеренные Бартлеттом и его сотрудниками^{10,25}. Для проверки уравнения (5) мы воспользовались скорректированными Демингом и Шупом²⁶ экспериментальными данными Бартлетта.

В этом случае перемена знака у $f(v, N_2)$ и $p_1^0 - p_2^0$ также не происходит совершенно одновременно. Но мы, как и раньше, провели прямую через начало координат и вычислили ее наклон по

Т а б л и ц а 4
Сжимаемость газовой смеси 20,46% N₂—79,54% CH₄

1/ρ моль/см ³	Давление в ат	0	50	100	150	200	Средняя ква- дратическая ошибка
0,001807	p набл.	37,70	45,99	54,23	62,42	70,59	—
	% откл. по уравнению (9)	0,26	0,24	0,20	0,13	0,11	0,20
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,00	0,02	0,06	0,03	0,00	0,03
0,002169	p набл.	44,66	54,81	65,04	74,92	84,91	—
	% откл. по уравнению (9)	0,31	0,26	0,05	0,19	0,16	0,21
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,02	0,01	0,22	0,01	0,06	0,10
0,002712	p набл.	54,82	67,95	80,92	93,82	106,68	—
	% откл. по уравнению (9)	0,40	0,21	0,25	0,17	0,16	0,25
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,01	0,01	0,01	0,06	0,07	0,04
0,003620	p набл.	71,11	89,48	107,71	125,79	143,70	—
	% откл. по уравнению (9)	0,55	0,40	0,32	0,21	0,27	0,37
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,04	0,06	0,05	0,07	0,16	0,09
0,004529	p набл.	86,97	110,90	134,73	158,57	182,03	—
	% откл. по уравнению (9)	0,47	0,56	0,50	0,27	0,27	0,43
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,33	0,08	0,17	0,10	0,20	0,20
0,005440	p набл.	102,36	132,46	162,65	192,51	222,07	—
	% откл. по уравнению (9)	0,53	0,69	0,50	0,35	0,31	0,52
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,51	0,08	0,09	0,10	0,18	0,25
Средняя квадратическая ошибка по уравнению (9)		0,46	0,43	0,34	0,23	0,23	—
Средняя квадратическая ошибка по уравнению Битти-Бриджмена		0,25	0,05	0,12	0,07	0,13	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных по уравнению (9) 0,35.
Средняя квадратическая ошибка для всех данных по уравнению Битти-Бриджме-
на 0,14.

способу наименьших квадратов без учета «веса». Значение a оказалось равным 0,495. Уравнение (5) для азото-водородной смеси примет вид:

$$p = p_{N_2}^0 \cdot N_{N_2} + p_{H_2}^0 \cdot N_{H_2} + 0,495 \cdot N_{N_2} \cdot N_{H_2} (p_{H_2}^0 - p_{N_2}^0). \quad (11)$$

Небольшое расхождение со значением a , вычисленным по изотерме для 0° , находится в пределах ошибок опыта.

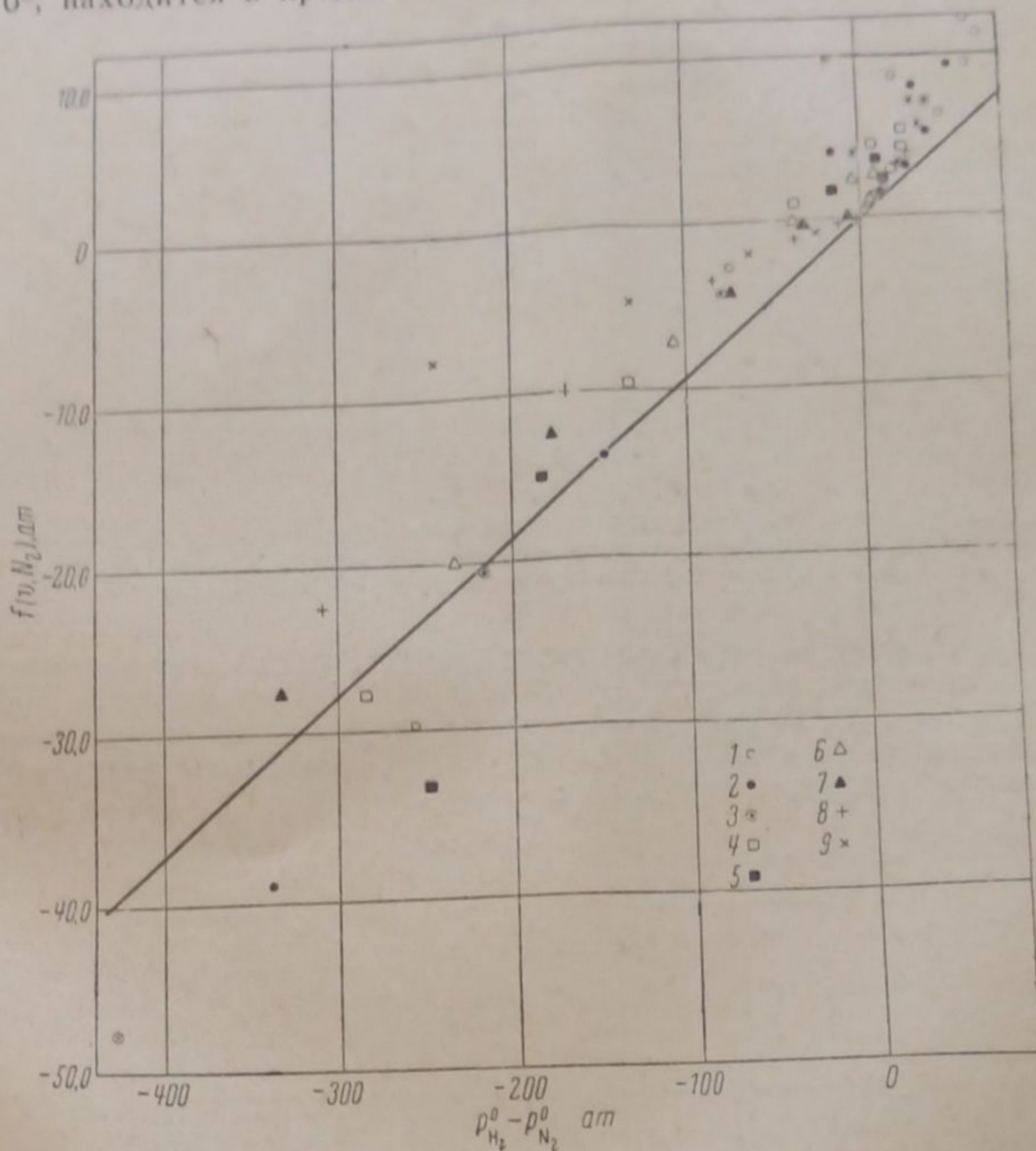


Рис. 6. 1:3 азото-водородная смесь. 1 — минус 70° ; 2 — минус 50° ; 3 — минус 25° ; 4 — 0° ; 5 — 25° ; 6 — 50° ; 7 — 100° ; 8 — 200° ; 9 — 300°

Сопоставление вычисленных по уравнению (11) значений общих давлений с наблюдаемыми приведено в табл. 8. Если принять во внимание обширный интервал температур и давлений, то приходится констатировать, что уравнение (11) очень хорошо передает зависимость $p-v-T$ для 1:3 азото-водородной смеси.

На этой смеси Деминг и Шуп¹⁴ проверяли метод комбинирования констант в уравнении состояния Битти-Бриджмена, причем проверку они довели только до плотности 0,0120.

Из рис. 7 видно, что уравнение (11) дает лучшие результаты, чем комбинирование констант в уравнении Битти-Бриджмена. При более высоких плотностях преимущество уравнения (11) перед уравнением Битти-Бриджмена станет еще более очевидным.

Последней смесью, на которой мы проверили уравнение (5), является смесь водорода и окиси углерода, изученная Тоуненд и Бэтт²⁷ при трех составах, при двух температурах (0 и 25°) и при давлениях до 600 ат. Эти же исследователи измерили также сжимаемость чистых окиси углерода и водорода при указанных выше температурах и давлениях.

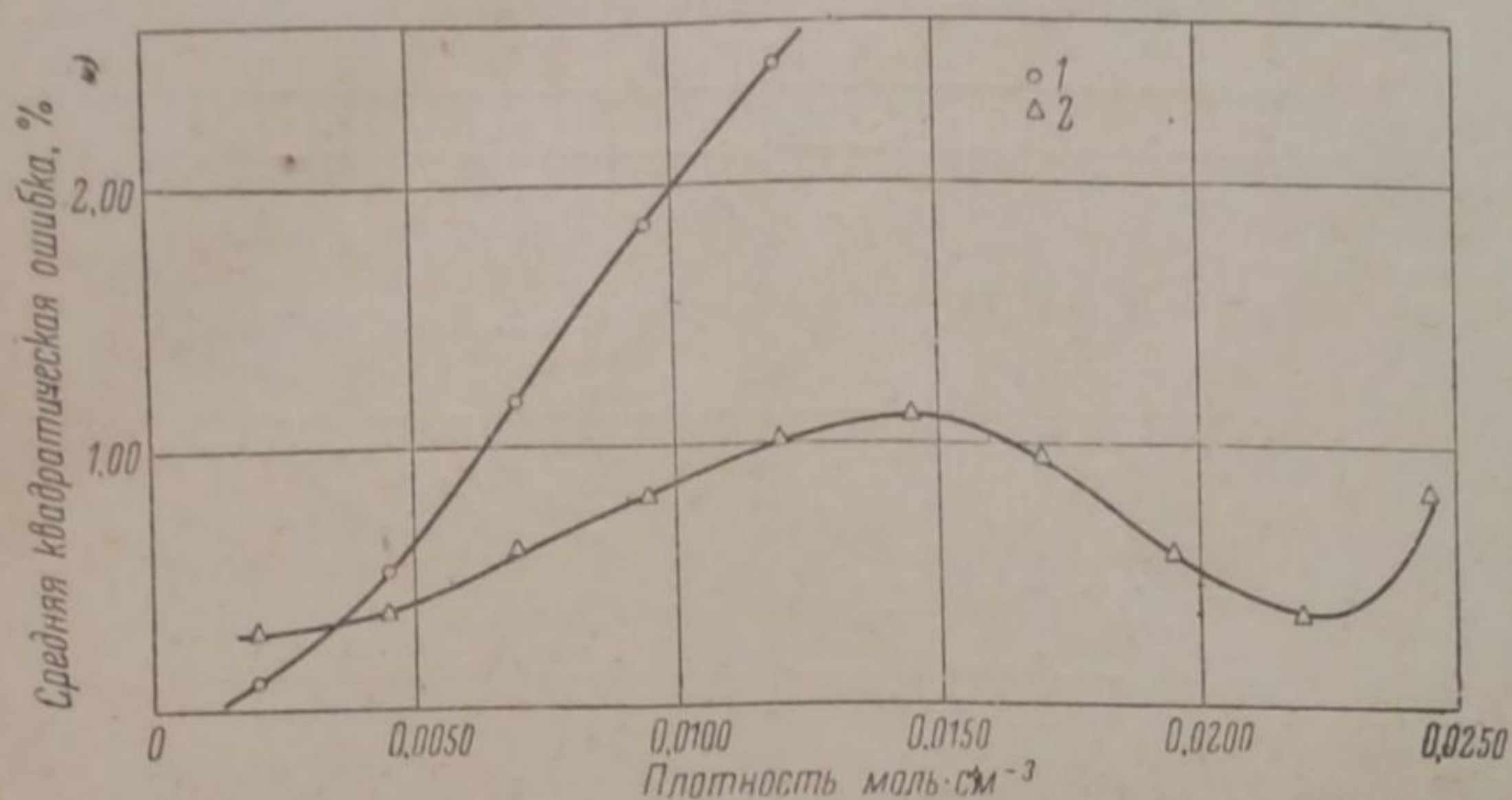


Рис. 7. Средние квадратические ошибки в давлениях для 1:3 азото-водородной смеси, взятые по девяти температурам от -70 до 300°C . 1 — уравнение Битти-Бриджмена, 2 — уравнение (5)

Смесь водород — окись углерода подобна азото-водородной смеси в том отношении, что у $p_1^0 - p_2^0$ и $f(v, N_2)$ происходит перемена знака (рис. 8). Значение коэффициента a , вычисленное по способу наименьших квадратов с учетом «веса», оказалось равным 0,741. Уравнение (5) примет тогда вид:

$$p = p_{\text{H}_2}^0 \cdot N_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}}^0 \cdot N_{\text{CO}} + 0,741 \cdot v_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{CO}} (p_{\text{H}_2}^0 - p_{\text{CO}}^0) \quad (12)$$

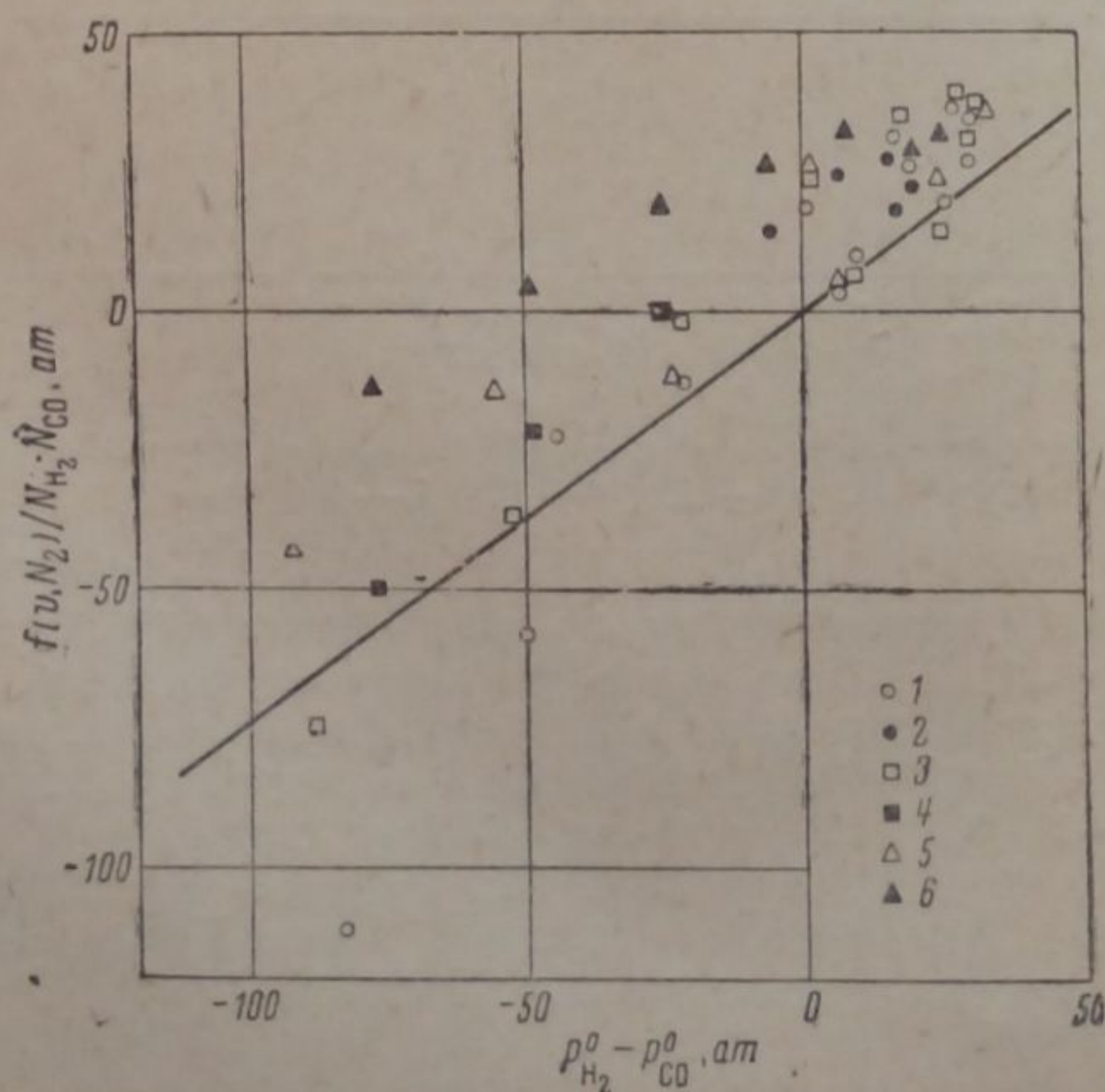


Рис. 8. Газовая смесь водород — окись углерода. 1 — $0,333 N_{\text{H}_2}$ (0°); 2 — $0,333 N_{\text{H}_2}$ (25°); 3 — $0,502 N_{\text{H}_2}$ (0°); 4 — $0,502 N_{\text{H}_2}$ (25°); 5 — $0,666 N_{\text{H}_2}$ (0°); 6 — $0,666 N_{\text{H}_2}$ (25°)

Т а б л и ц а 5

Сжимаемость газовой смеси 56,66% N_2 —43,34% CH_4

$1/\rho$ моль/см ³	Давление в ат	0°	50°	100°	150°	200°	Средняя ква- дратическая ошибка
0,001461	p набл.	31,64	38,17	44,66	51,13	57,59	—
	% откл. по уравнению (9)	0,32	0,16	0,09	0,00	—0,07	0,17
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,13	0,21	0,22	0,22	0,23	0,20
0,001753	p набл.	37,76	45,71	53,63	61,51	69,38	—
	% откл. по уравнению (9)	0,26	0,11	0,06	—0,06	—0,12	0,14
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,19	0,24	0,28	0,28	0,27	0,25
0,002191	p набл.	46,81	57,00	67,15	77,22	87,28	—
	% откл. по уравнению (9)	0,19	0,02	—0,03	—0,14	—0,24	0,15
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,26	0,32	0,39	0,36	0,37	0,33
0,002921	p набл.	61,68	75,81	89,89	103,82	117,74	—
	% откл. по уравнению (9)	0,31	—0,04	—0,16	—0,27	—0,36	0,25
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,39	0,44	0,52	0,50	0,68	0,46
0,003652	p набл.	76,35	94,72	113,01	131,11	149,23	—
	% откл. по уравнению (9)	0,38	0,00	—0,25	—0,39	—0,57	0,37
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,52	0,57	0,67	0,67	0,72	0,64
0,004382	p набл.	90,95	113,86	136,64	159,25	181,66	—
	% откл. по уравнению (9)	0,37	—0,04	—0,33	—0,55	—0,69	0,45
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,71	0,74	0,83	0,87	0,92	0,82
0,005478	p набл.	112,93	143,25	173,48	203,31	233,07	—
	% откл. по уравнению (9)	0,45	—0,08	—0,51	—0,75	—1,00	0,63
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	1,05	1,02	1,18	1,20	1,24	1,14
Средняя квадратическая ошибка по уравнению (9)		0,34	0,08	0,26	0,40	0,54	—
Средняя квадратическая ошибка по уравнению Битти-Бриджмена		0,56	0,57	0,65	0,67	0,70	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных по уравнению (9) 0,43.
 Средняя квадратическая ошибка для всех данных по уравнению Битти-Бриджме-
 на 0,63.

Таблица 6

Сжимаемость газовой смеси 19,46% N_2 —80,54% CH_4

$1/\vartheta$ моль/см ³	Давление в ат	0°	50°	100°	150°	200°	Средняя ква- дратическая ошибка
0,001556	p набл.	32,75	39,81	46,82	53,80	60,74	—
	% откл. по уравнению (9)	0,21	0,13	0,06	—0,04	0,00	0,12
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,00	0,10	0,13	0,15	0,10	0,11
0,001815	p набл.	37,84	46,22	54,51	62,77	70,99	—
	% откл. по уравнению (9)	0,21	0,09	0,06	—0,03	—0,03	0,11
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,03	0,13	0,15	0,16	0,13	0,13
0,002178	p набл.	44,82	55,09	65,26	75,36	85,41	—
	% откл. по уравнению (9)	0,22	0,06	0,05	—0,04	—0,03	0,11
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,05	0,15	0,18	0,17	0,13	0,14
0,002723	p набл.	55,00	68,26	81,35	94,37	107,31	—
	% откл. по уравнению (9)	0,24	0,03	0,04	—0,06	—0,07	0,12
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,11	0,21	0,22	0,21	0,18	0,19
0,003630	p набл.	71,30	89,91	108,28	126,48	144,61	—
	% откл. по уравнению (9)	0,32	0,06	—0,05	—0,13	—0,18	0,18
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,22	0,28	0,30	0,26	0,24	0,26
0,004538	p набл.	87,01	111,45	135,61	159,52	183,31	—
	% откл. по уравнению (9)	0,37	0,06	—0,09	0,21	—0,26	0,23
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,43	0,38	0,40	0,38	0,37	0,39
0,005445	p набл.	102,36	133,20	163,66	193,78	223,80	—
	% откл. по уравнению (9)	0,42	0,00	—0,18	—0,33	—0,45	0,32
	% откл. по уравнению Битти-Бриджмена . .	0,68	0,56	0,56	0,54	0,56	0,58
Средняя квадратическая ошибка по уравнению (9)		0,30	0,07	0,09	0,16	0,21	—
Средняя квадратическая ошибка по уравнению Битти-Бриджмена		0,32	0,30	0,31	0,30	0,29	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных по уравнению (9) 0,18.

Средняя квадратическая ошибка для всех данных по уравнению Битти-Бриджмена 0,30.

Таблица 7
Сжимаемость смеси азот — водород при 0°

p ат	$NN_2 = 0,2$		$NN_2 = 0,4$		$NN_2 = 0,6$		$NN_2 = 0,8$		Средняя ква- дратическая ошибка, в %
	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	$1/v$ моль/см ³	% от- клоне- ния	
200	0,00788	— 0,37	0,00796	— 0,95	0,00812	— 0,75	0,00833	— 0,40	0,66
300	0,01109	— 0,57	0,01118	— 0,87	0,01133	— 0,80	0,01154	— 0,47	0,70
400	0,01383	— 1,15	0,01381	— 1,87	0,01394	— 1,27	0,01406	— 0,63	0,31
600	0,01839	— 1,05	0,01812	— 1,43	0,01795	— 0,80	0,01772	— 0,82	1,06
800	0,02200	— 0,25	0,02137	— 0,30	0,02092	+ 1,00	0,02035	+ 0,44	0,56
1 000	—	—	—	—	0,02319	+ 2,60	0,02241	+ 2,50	2,55
Средняя ква- дратическая ошибка, в %		0,77	—	1,21	—	1,37	—	1,15	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных 1,15%.

Таблица 8
Сжимаемость 1:3 азото-водородной смеси

$1/v$ моль/см ³	Давление в ат	—70°	—50°	—25°	—0°	25°	50°	100°	200°	300°	Средняя ква- дратическая ошибка
0,0020	p набл. . .	33,79	37,25	41,59	45,96	50,30	54,61	63,22	80,47	97,78	—
	% откл. . .	—0,33	—0,27	—0,24	—0,57	—0,28	—0,26	—0,14	—0,12	—0,15	0,29
0,0045	p набл. . .	77,78	86,11	96,61	107,14	117,55	127,92	148,52	189,91	231,36	—
	% откл. . .	—0,63	—0,48	—0,48	—0,54	—0,46	—0,46	—0,24	—0,19	—0,26	0,36
0,0070	p набл. . .	124,74	138,58	156,28	173,70	190,88	208,13	242,46	311,15	379,61	—
	% откл. . .	—0,88	—0,55	—0,78	—0,69	—0,55	—0,53	—0,35	—0,31	—0,40	0,60
0,0095	p набл. . .	176,05	196,20	222,17	247,26	272,07	297,23	347,20	446,86	545,33	—
	% откл. . .	—1,17	—0,78	—1,17	—0,81	—0,61	—0,59	—0,45	—0,51	—0,72	0,80
0,0120	p набл. . .	233,27	260,77	295,70	329,78	363,29	397,43	465,13	599,89	731,96	—
	% откл. . .	—1,56	—1,13	—1,24	—0,99	—0,73	—0,69	—0,58	—0,72	—1,02	1,01
0,0145	p набл. . .	297,98	334,28	379,18	423,33	467,19	511,04	598,80	772,57	945,55	—
	% откл. . .	—1,63	—1,32	—1,18	—0,90	—0,68	—0,65	—0,58	—0,73	—1,58	1,10
0,0170	p набл. . .	373,11	419,02	475,11	531,39	586,95	641,41	751,74	969,18	—	—
	% откл. . .	—1,76	—1,25	—0,91	—0,84	—0,71	—0,44	—0,51	—0,62	—	0,94
0,0195	p набл. . .	461,75	518,10	587,71	657,22	725,28	792,84	929,77	—	—	—
	% откл. . .	—1,48	—1,08	—0,53	—0,43	—0,27	—0,19	—0,34	—	—	0,57
0,0220	p набл. . .	566,21	634,84	720,10	803,70	886,61	970,95	—	—	—	—
	% откл. . .	—0,73	+0,01	+0,07	+0,21	+1,17	—0,25	—	—	—	0,34
0,0245	p набл. . .	690,12	772,89	874,87	975,98	—	—	—	—	—	—
	% откл. . .	+0,84	+1,00	+0,92	+0,84	—	—	—	—	—	0,81
Средняя квадра- тическая ошиб- ка, в %		1,19	0,89	0,85	0,72	0,66	0,48	0,43	0,51	0,85	—

Средняя квадратическая ошибка для всех данных 0,78%.

Из табл. 9 видно хорошее совпадение общих давлений, вычисленных по уравнению (12), с наблюдаемыми.

Мы оставили без проверки некоторые другие газовые смеси, например аргон — гелий, водород — аргон, гелий — водород, измеренные Гибби, Теннер и Мэссон²⁸, так как интервал давлений не велик (125 ат) и $f(v, N_2)$ в процентном отношении составляет малую величину от общего давления.

От уравнения состояния требуется, чтобы оно не только верно передавало зависимость $p-v-T$, но чтобы оно давало правильные значения и для производных, как, например, $\frac{\partial v}{\partial T}$, $\frac{\partial v}{\partial p}$ и $\frac{\partial v}{\partial N}$. По-

Т а б
Сжимаемость газовой смеси

Давление в ат	Т е м п е р а т у р а 0°					
	33,3% H ₂		50,2% H ₂		66,6% H ₂	
	1/v моль/см ³	% откло- нения	1/v моль/см ³	% откло- нения	1/v моль/см ³	% откло- нения
80	0,00354	+0,37	0,00347	0,05	0,00343	—0,26
100	0,00439	0,35	0,00430	—0,05	0,00423	—0,31
200	0,00831	—0,05	0,00810	—0,50	0,00797	—0,60
250	0,01001	—0,40	0,00978	—0,88	0,00964	—0,84
300	0,01153	—0,90	0,01132	—1,17	0,01120	—0,97
350	0,01289	—1,02	0,01272	—1,34	0,01263	—1,06
400	0,01412	—1,05	0,01401	—1,40	0,01396	—1,20
450	0,01524	—0,89	0,01520	—1,29	0,01519	—1,24
500	0,01629	—0,16	0,01632	—0,72	0,01633	—1,24
550	0,01728	+0,84	0,01736	—0,07	0,01740	—1,05
600	0,01819	1,85	0,01831	+0,40	0,01840	—0,92
Средняя квадратическая ошибка по уравнению (12), в %		0,87		0,87		0,94

Средняя квадратическая ошибка для всех данных 0,93%.

следнюю производную приходится находить при вычислении летучести компонентов газовых смесей. Мы покажем, что уравнение (5) позволяет с достаточной степенью точности (ошибка не больше нескольких процентов) решать и эту задачу.

Для вывода выражения для летучести компонента газовой смеси, подчиняющейся уравнению (5), целиком приложим метод, разработанный применительно к правилу Бартлетта²⁹, т. е. к уравнению (5) без последнего члена. Опуская промежуточные вычисления, приводим окончательное выражение для летучести компонентов:

$$RT \ln \frac{f_1}{f_1^0 N_1} = N_2^2 a RT \ln \frac{f_1^0}{f_2^0} + N_2 [1 + a (N_2 - N_1)] (p_2^0 - p_1^0) v, \quad (13)$$

$$RT \ln \frac{f_2}{f_2^0 N_2} = N_1^2 a RT \ln \frac{f_1^0}{f_2^0} + N_1 [(1 + a (N_2 - N_1))] (p_1^0 - p_2^0) v. \quad (14)$$

В уравнениях (13) и (14) все величины относятся, конечно, к одному и тому же молярному объему v . По этим уравнениям мы нашли значения летучестей аргона и этилена в их смесях при 24,95° и сопоставили с значениями, вычисленными Гибсон и Сосником³⁰ по точному термодинамическому уравнению, выведенному впервые Гиллеспай³¹. Результаты сопоставления приведены в табл. 10 и 11.

Самое большое расхождение приходится, как и следовало ожидать, на бесконечно разбавленные растворы одного компонента в другом.

Гибсон и Сосник указывают, что наибольшая ошибка при вычислении летучести аргона в его смеси с этиленом приходится на бесконечно разбавленный раствор аргона в этилене. Эта ошибка возрастает от нескольких сотых процента при 1 ат до 7% при 125 ат. С увеличением молярной доли аргона ошибка при каждом давлении уменьшается, и для чистого аргона она меняется от нескольких сотых процента при 1 ат до 1,5% при 125 ат. Для бесконечно разбавленного раствора этилена в аргоне ошибка повышается от нескольких сотых процента при 1 ат до 4,6% при 125 ат. С возрастанием молярной доли этилена ошибка лишь немного уменьшается, и для чистого

лица 9

водород — окись углерода

Температура 25°						
33,3% H ₂		50,2% H ₂		66,6% H ₂		Средняя квадратическая ошибка, в %
1/v моль/см ³	% отклонения	1/v моль/см ³	% отклонения	1/v моль/см ³	% отклонения	
0,00320	—0,19	0,00317	—0,23	0,00314	—0,24	0,24
0,00397	—0,30	0,00392	—0,23	0,00389	—0,30	0,28
0,00752	—0,60	0,00741	—0,65	0,00733	—0,64	0,55
0,00909	—0,68	0,00897	—0,88	0,00888	—1,24	0,86
0,01052	—0,87	0,01041	—1,03	0,01032	—1,07	1,01
0,01182	—1,00	0,01174	—1,14	0,01166	—1,31	1,15
0,01301	—1,07	0,01297	—1,15	0,01291	—1,47	1,23
0,01410	—0,96	0,01411	—1,04	0,01408	—1,53	1,18
0,01511	—0,76	0,01518	—0,92	0,01518	—1,66	1,02
0,01605	—0,44	0,01619	—0,64	0,01622	—1,64	0,92
0,01692	—0,13	0,01714	—0,28	0,01720	—1,58	1,07
	0,71		0,82		1,26	

этилена она меняется от нескольких сотых процента при 1 ат до 3,5% при 125 ат. Надо указать, что Гибсон и Сосник при своих вычислениях летучестей аргона и этилена в их смесях допустили принципиальную ошибку, которая была исправлена Гиллеспай³².

Гибсон и Сосник приняли, что парциальный молярный объем компонента газовой смеси при нулевом давлении равен молярному объему чистого компонента. Гиллеспай же показал, что такое допущение ошибочно и что при нулевом давлении парциальный молярный объем компонента тоже отличается (больше) от молярного объема чистого компонента. Поэтому значения летучестей, вычисленные Гибсоном и Сосником, преуменьшены, вероятно, на 1%.

Таким образом если принять во внимание все эти ошибки, то можно считать, что вычисленные по уравнениям (13) и (14) значения летучестей аргона и этилена в их смесях хорошо согласуются со значениями, найденными по точному термодинамическому уравнению Гиллеспай.

По уравнениям (13) и (14) нами были также рассчитаны значения летучестей азота и водорода в их смесях при 0°. В табл. 12 и 13 приведено сопоставление вычисленных нами значений с найденными Мерц и Уиттекер³³ по уравнению Гиллеспай. Наибольшие ошибки

и в этом случае приходится на бесконечно разбавленные растворы.

Просмотр данных этих таблиц показывает, что уравнение (5) дает правильные значения для летучестей, несмотря на то, что как раз для азото-водородной смеси это уравнение дало несколько худшие, чем в других случаях, результаты для зависимости $p-v-T$.

Таблица 10

f/N в атмосферах для аргона в его смеси с этиленом при $24,95^\circ$

Давление, в ат	Молярная доля аргона									
	0,0		0,2		0,4		0,6		0,8	
	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения
30	32,10	2,96	31,10	1,44	30,55	0,67	30,14	-0,61	29,72	-0,34
40	44,00	5,32	42,45	-0,24	41,00	0,37	40,17	-0,75	39,39	-0,22
50	58,00	7,81	54,65	+0,73	51,67	0,40	50,22	-0,60	49,08	-0,30
60	76,80	-11,04	67,85	0,81	62,52	0,12	60,23	-0,86	58,60	-0,20
70	—	—	82,40	2,25	73,77	0,25	70,38	-0,59	68,13	-0,50
80	—	—	98,55	0,76	85,35	0,50	80,57	-0,48	77,61	-0,40
90	—	—	—	—	97,17	0,75	90,67	-0,92	86,87	-0,30
100	—	—	—	—	—	—	101,0	-0,69	96,30	-0,30
105	—	—	—	—	—	—	106,1	-0,85	101,0	-0,30
110	—	—	—	—	—	—	111,2	-1,39	105,5	-0,20
115	—	—	—	—	—	—	—	—	110,2	-2,20

Таблица 11

f/N в атмосферах для этилена в его смеси с аргоном при $24,95^\circ$

Давление, в ат	Молярная доля этилена									
	0,0		0,2		0,4		0,6		0,8	
	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения
30	26,10	3,72	25,80	1,94	25,30	1,28	24,98	0,67	24,77	0,30
40	34,00	2,85	33,10	1,51	32,10	2,41	31,50	0,37	31,00	0,04
50	41,25	2,79	39,80	1,26	38,20	1,24	37,17	0,40	36,34	-0,16
60	47,40	4,13	45,95	1,20	43,65	1,03	42,18	0,12	40,76	-0,09
70	53,90	3,84	51,60	1,07	48,45	1,50	46,37	0,25	44,35	+0,73
80	60,00	3,58	56,95	0,79	52,82	1,56	49,95	0,50	47,14	0,37
90	70,30	3,26	61,75	0,89	56,70	1,41	53,00	0,75	—	—
100	71,00	3,80	66,25	0,91	60,15	1,75	—	—	—	—
105	73,50	3,86	68,45	-0,07	61,70	1,90	—	—	—	—
110	75,45	4,69	70,40	+0,92	63,17	1,66	—	—	—	—
115	78,89	3,40	72,50	0,62	—	—	—	—	—	—
120	80,40	4,30	—	—	—	—	—	—	—	—
125	81,25	6,56	—	—	—	—	—	—	—	—

Преимущество одного уравнения состояния перед другим особенно резко сказывается при вычислении производных. Для азото-водородной смеси правило Амага передает зависимость $p-v-T$ с точностью до 1—3%, но при вычислении летучестей (правило Льюиса-Рендалла³⁴) ошибки сильно возрастают и достигают в худшем случае 20%.

Из табл. 12 и 13 видно, что уравнение (5) дает для летучестей азота и водорода в их смесях несравненно лучшие результаты, чем правило Амага.

Таблица 12

f/N в атмосферах для водорода в его смеси с азотом при 0°

Давление, в ат	Молярная доля водорода									
	0,0		0,2		0,4		0,6		0,8	
	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения
200	259,4	0,89	251,6	-0,72	241,6	-0,04	238,7	-1,12	235,7	-0,53
300	427,8	0,05	412,5	-1,55	392,0	-0,32	385,0	-1,04	379,8	-0,76
400	622,0	-1,01	597,0	-2,26	564,8	-1,20	553,3	-2,59	543,3	-1,34
600	1 118	-8,58	1 043	-3,69	982,7	-1,50	963,0	-2,96	940,7	-1,73
800	1 727	-4,75	1 612	-1,55	1 516	+0,81	1 484	-1,84	1 446	-0,52
1 000	2 489	-3,90	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 13

f/N в атмосферах для азота в его смеси с водородом при 0°

Давление, в ат	Молярная доля азота									
	0,0		0,2		0,4		0,6		0,8	
	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения	наблюд.	% от-клонения
200	216,2	-0,60	206,2	+0,12	202,6	-0,28	198,0	-1,09	195,4	-0,7
300	345,6	-1,82	327,3	-1,49	318,2	-2,20	309,3	-1,72	303,3	-0,82
400	496,4	-3,18	468,0	-3,31	452,5	-4,42	437,2	-2,94	429,3	-1,86
600	885,6	-5,42	830,0	-1,81	795,0	-4,81	766,8	-2,78	750,0	-2,33
800	—	—	1 337	-4,08	1 280	-3,24	1 237	-0,13	1 206	-0,44

Выводы

1. Предложено полуэмпирическое уравнение состояния для газовых смесей с одной константой, позволяющее по известным зависимостям $p-v-T$ для чистых газов вычислять эту зависимость для газовых смесей.

2. Показана применимость уравнения на примере шести газовых смесей в широком интервале составов газовых смесей, температур, давлений и летучестей компонентов газовой смеси.

Москва
Государственный институт азота

Поступило в редакцию
24 июня 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Gibbs, Scientific Papers, I. Thermodynamics, 155, 1928.
2. J. Dalton, Gilberts, Ann. Physik., 12, 385, 1802; 15, 1, 1803.
3. E. Amagat, Ann. chim. phys. (5), 19, 384, 1880; C. R. 127, 88, 1898.
4. J. v. d. Waals, Die Continuität des Gasförmigen und Flüssigen Zustandes, Part II, 1900.
5. F. G. Keyes and H. G. Burks, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 1100, 1928.
6. J. A. Beattie, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 19, 1929.
7. J. A. Beattie and S. Ikehara, Proc. Amer. Acad. Arts Sci., 64, 127, 1930.
8. E. Lurie and L. J. Gillespie, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 1146, 1927.

9. L. J. Gillespie, *Phys. Rev.*, **36**, 121, 1930.
10. E. P. Bartlett, H. L. Cupples and T. H. Tremearne, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1275, 1928.
11. J. H. Perry, *Chemical Engineers Handbook*, 542, 1934.
12. R. H. Fowler and G. S. Rushbrook, *Trans. Far. Soc.*, **33**, 1272, 1937.
13. J. A. Beattie and O. Bridgeman, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1665, и 1927, **50**, 3133, 3151, 1928; *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, **63**, 229, 1928.
14. E. W. Deming and L. E. Shupe, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 860, 1931.
15. I. R. Kritschewsky, *Acta Physicochimica URSS*, **8**, 641, 1938.
16. E. R. Gilliland, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 213, 1936.
17. O. A. Hougen and K. M. Watson, *Industrial Chemical Calculations*, 409, 1936.
18. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, *Журн. физич. химии* (в печати).
19. J. Masson and Dolley, *Proc. Roy. Soc., A*, 103, 524, 1923.
20. Andrews, *Phil. Trans.*, 159, 575, 1869; 167, 421, 1877.
21. E. Amagat, *Ann. chim. phys.*, **29**, 68, 1893.
22. L. B. Smith and R. S. Taylor, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 2107, 1923; **48**, 312, 1926.
23. F. G. Keyes and H. G. Burks, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1403, 1927.
24. E. P. Bartlett, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1955, 1927.
25. E. P. Bartlett, Hetherington, Kvalnes and T. H. Tremearne, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1363, 1930.
26. E. W. Deming and L. E. Shupe, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 1382, 1930; **53**, 841, 1931; **53**, 860, 1931.
27. Townend and Bhatt, *Proc. Roy. Soc., A*, 134, 502, 1932.
28. C. W. Gibby, C. C. Tanner and J. Masson, *Proc. Roy. Soc., A*, 122, 283, 1929.
29. И. Р. Кричевский, *Журн. физич. химии*, **9**, 659, 1937; *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2733, 1937.
30. R. E. Gibson and B. Sosnick, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 2172, 1927.
31. L. J. Gillespie, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **48**, 28, 1926.
32. L. J. Gillespie, *Phys. Rev.*, **34**, 352, 1929.
33. A. R. Merz and C. W. Whittaker, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 1522, 1928.
34. G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy, 19 emica Substances*, 1923.