

О МЕХАНИЧЕСКИХ (УПРУГО-ВЯЗКИХ) СВОЙСТВАХ, ВОЗНИКНОВЕНИИ И РАЗРУШЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ СЛОЕВ ГЛИАДИНА

А. С. Ахматов

Райдилу и его сотрудникам принадлежит обширный ряд перво-классных исследований мономолекулярных слоев вещества на поверхности жидкости. Этим же автором¹ были впервые средствами современного физико-химического анализа исследованы поверхностные пленки протеинов и получены результаты, составляющие основу наших сведений в этой новой области весьма сложных и мало исследованных поверхностных явлений. Интереснейшие исследования по этому вопросу опубликованы также Дево², Гортером и Гренделем³, Лангмюром⁴.

В настоящей работе сообщаются результаты наших наблюдений над поверхностными пленками глиадина, отчасти дополняющие эксперименты, описанные в литературе, отчасти устанавливающие, как мы думаем, некоторые новые явления. Наблюдения наши касались, главным образом, кинетики образования поверхностной пленки, исследования ее упруго-вязких свойств и экспериментального доказательства наличия ее структуры.

1. К изучению кинетики образования слоя. Крупинка глиадина, помещенная на поверхность раствора HCl, как известно, самопроизвольно «растекается» по поверхности. Это «растекание», молекулярный механизм которого остается совершенно не исследованным, происходит довольно быстро: крупинка вещества в несколько миллиграмм (на поверхности $\sim 250 \text{ см}^2$) остается видимой в течение менее минуты; тальк, предварительно внесенный на поверхность жидкости, энергично оттесняется к краям кюветы. Однако этими явлениями, визуальными наблюдаемыми, не заканчивается процесс образования поверхностной пленки.

Произведенные нами измерения линейного давления пленки и межфазного потенциала на границе раствор — пленка — воздух обнаружили изменение этих величин со временем. На основе этих измерений мы получили возможность построить кривые кинетики линейного давления и фазового потенциала.

Измерения давления производились с помощью электромагнитного тензиметра⁵ (электродинамометра); скачок потенциала измерялся методом Фрумкина — Гюйо⁶ в его обычном виде; очищение поверхности раствора производилось методом⁷ нанесения активированной угольной пыли и последующего ее аспирирования.

На рис. 1 изображены три кривых, выражающие изменение давления со временем в случае трех различных концентраций С глиадина. Следует отметить закономерный ход кривых $p = f(t)$, заканчивающийся асимптотическим течением. В случае малой поверхностной концентрации $C_1 = 0,56 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$ (кривая 1) линейное давление устанавливается в течение нескольких секунд ($< 30 \text{ сек.}$) и остается далее неизменным ($p_1 = 0,21 \text{ дин/см}$). С увеличением поверхностной концентрации время достижения величиной p посто-

янного значения увеличивается; так, для $C_3 = 7,1 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$ это время $t_3 \cong 18 \text{ мин.}$

Величина межфазного потенциала $\Delta\Sigma$, как показали наши измерения, также изменяется со временем. На рис. 2 приведено семейство кривых кинетики скачка потенциала для различных поверхностных концентраций (табл. 1). Величина потенциала остается неустойчивой до концентрации $C_6 = 1,04 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$. При более высоких концентрациях кривые уже с самого начала обнаруживают закономерный рост такого же характера, как и кривые $p = f(t)$. Надо отметить, что по истечении 10—30 мин. величина $\Delta\Sigma$ при всех концентрациях, в том числе и малых, принимает совершенно постоянные значения. Это последнее обстоятельство позволяет на основе кривых кинетики $\Delta\Sigma = f(t)$ (рис. 2) построить изотерму: $\Delta\Sigma = \varphi(C)$.

2. Изотерма межфазного потенциала. Зависимость межфазного потенциала от равновесных поверхностных концентраций глиадина была получена Райдилом⁸ методом постепенного сжатия слоя. Кривая эта¹⁾ приведена (пунктиром) на рис. 3. Ее удалось получить, начиная с равновесной поверхностной концентрации $C \cong 0,4 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$, которой соответствует скачок потенциала порядка 150 mV. Автор отмечает колебания величины $\Delta\Sigma$ для малых концентраций, не давшие возможности получить начальный участок изотермы.

При изучении кривых кинетики $\Delta\Sigma = F(t)$ мы пришли к заключению, как это упоминалось выше, что после $\sim 30 \text{ мин.}$ величина $\Delta\Sigma$, даже для малых концентраций вещества, становится постоянной. Откладывая по ординатам эти вполне равновесные значения величины скачка потенциала, а по абсциссам соответственные концентрации, мы получили изотерму ($t = 19 - 20^\circ \text{ C}$), приведенную на рис. 3 (непрерывная линия).

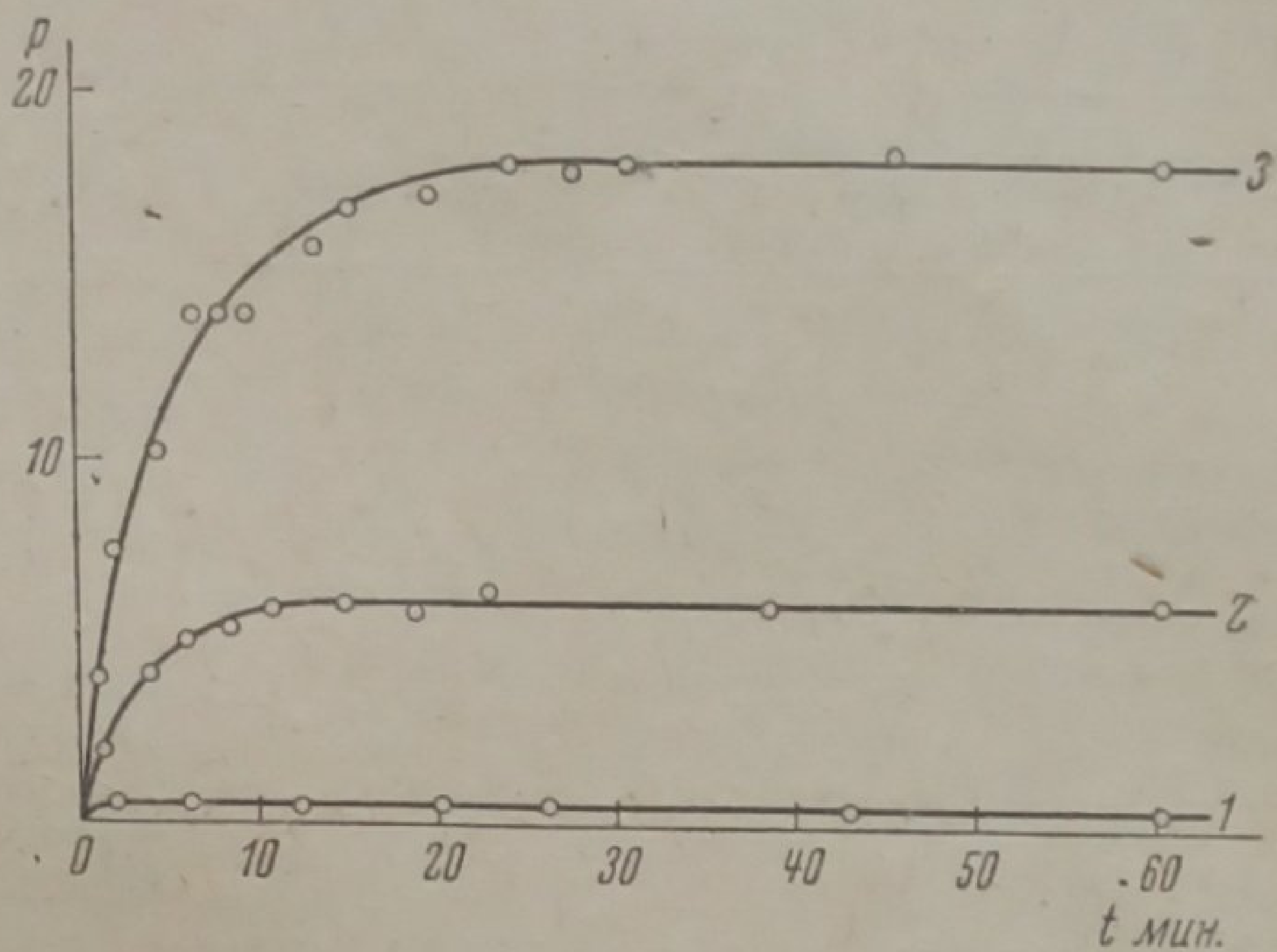


Рис. 1. Изменение линейного давления p (в дин/см) поверхностной пленки глиадина со временем (t), считая с момента внесения крупины вещества на поверхность 0,1 N раствора HCl. Кривые 1—3 соответствуют возрастающим поверхностным концентрациям

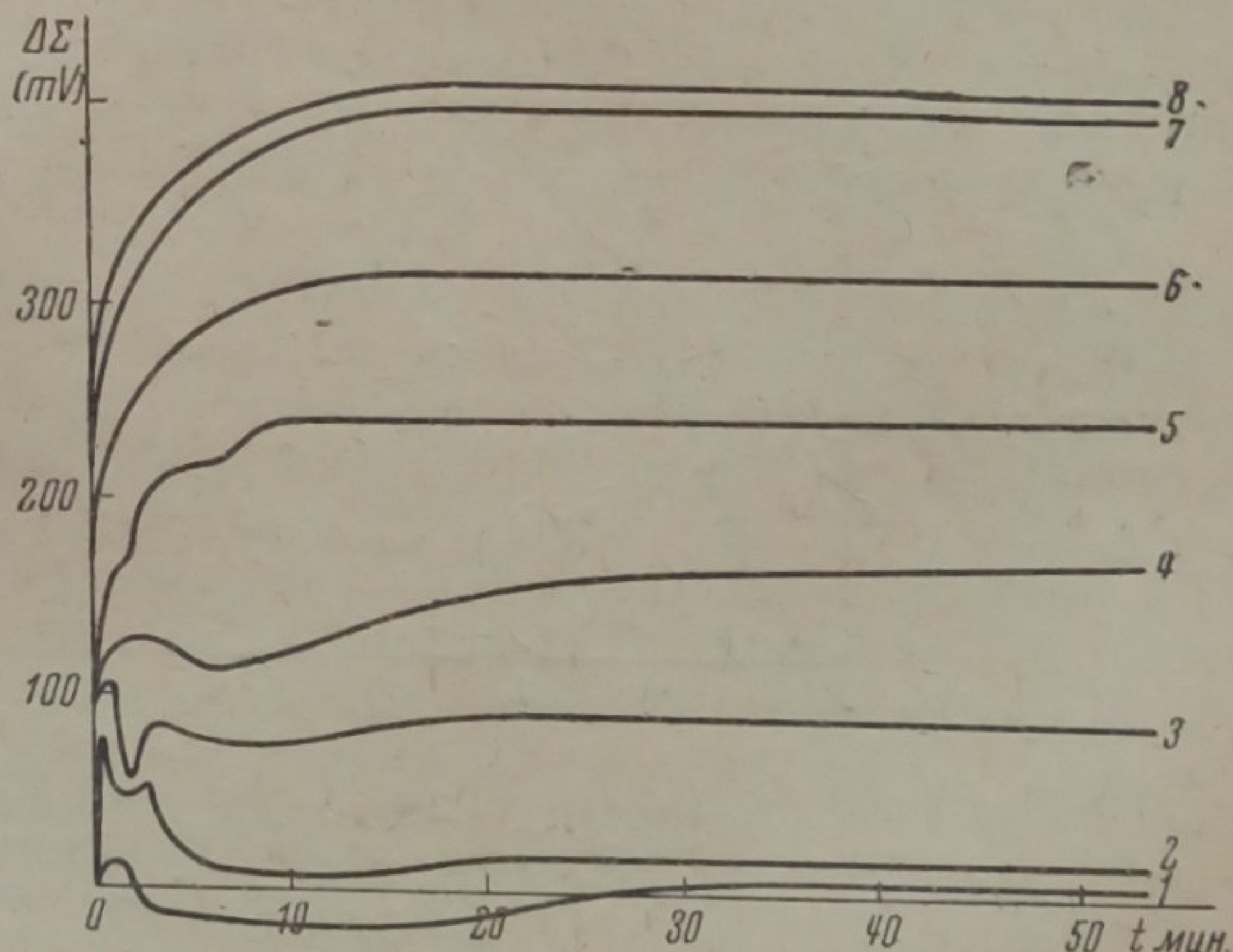


Рис. 2. Кривые кинетики межфазного потенциала ($\Delta\Sigma$) для системы поверхность 0,1 N раствора HCl — воздух, полученные после нанесения на поверхность раствора крупины глиадина. Кривые 1—8 соответствуют возрастающим поверхностным концентрациям вещества (см. табл. 1); $t = 19,2 - 20,0^\circ \text{ C}$

¹⁾ Кривая нанесена на основании кривых, приведенных в работе Юза и Райдила¹.

Цифровой материал к кривой рис. 3 приведен в табл. 1. Совпадение нашей кривой с кривой Райдила, если принять во внимание возможные различия препаратов глиаина, можно признать удовлетворительным. Полученная нами кривая характеризует ход изотермы и для малых концентраций (начиная с $C_1 = 0,07 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$, что соответствует $\Delta\Sigma \approx 8 \text{ мВ}$).

Таблица 1

Кривая	Концентрация $C \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$	$\Delta\Sigma \text{ (мВ)}$
1	0,07	8
2	0,14	20
3	0,35	90
4	0,51	172
5	0,70	244
6	1,04	320
7	1,54	400
8	3,66	409

При сопоставлении приведенной выше изотермы с кривыми, выражающими зависимость $\Delta\Sigma$ от поверхностной концентрации полярных молекул (например, трилаурина), впервые полученными Гюйо⁹, нельзя не обратить внимания на их сходство. По мере увеличения поверхностной концентрации глиаина боковые полярные цепи его двумерной структуры

сближаются; при переходе от соприкосновения ($0,2 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$) к состоянию максимального уплотнения слоя ($1,5 - 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$) имеет место деформация боковых цепей, выражающаяся, вероятно, в их вращении. Начальный линейный отрезок изотермы короток;

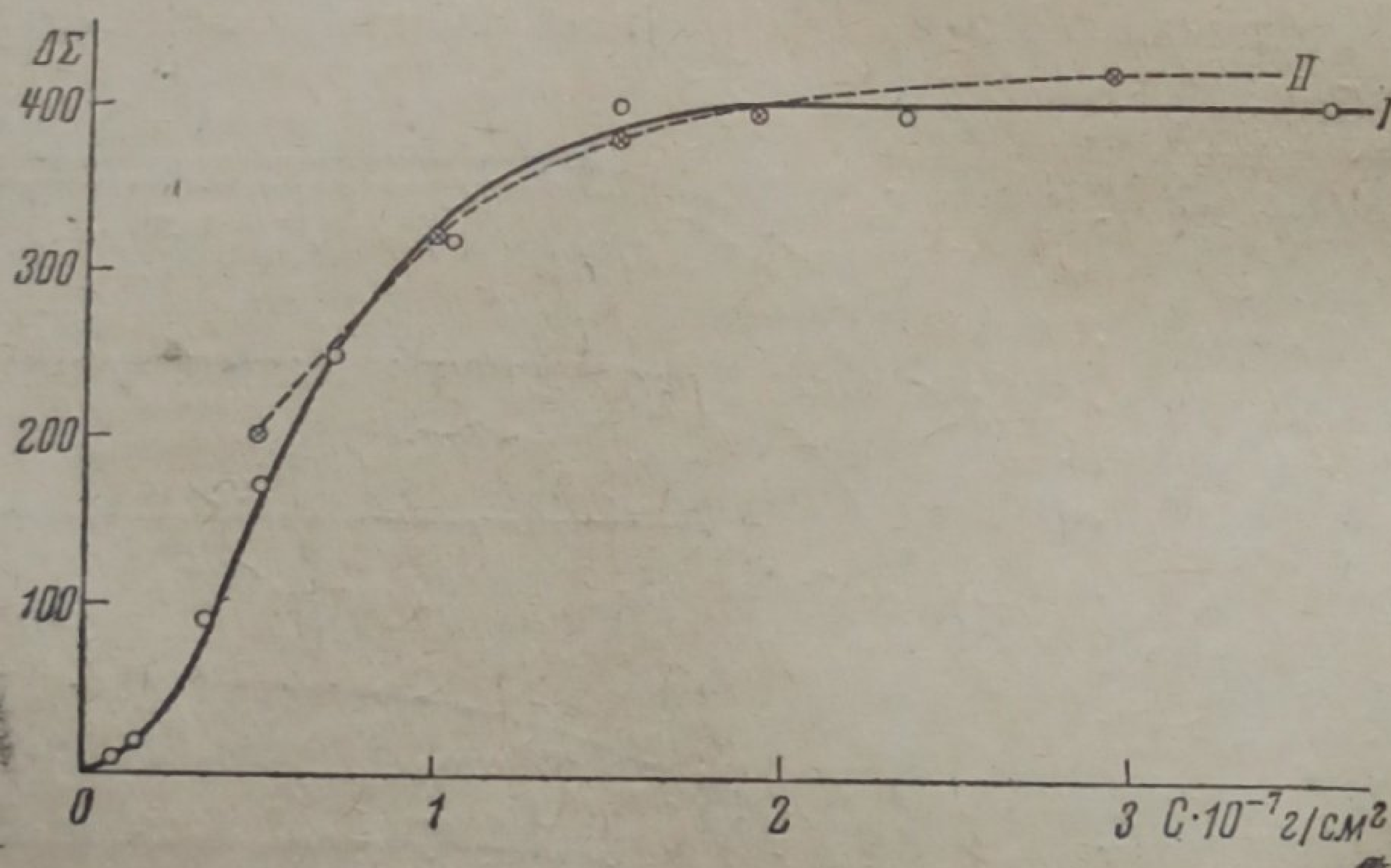


Рис. 3. Изотерма $\Delta\Sigma = \varphi(C)$ поверхностной пленки глиаина, полученная из кривых кинетики межфазного потенциала (рис. 2). Пунктиром нанесены данные Райдила и Юза

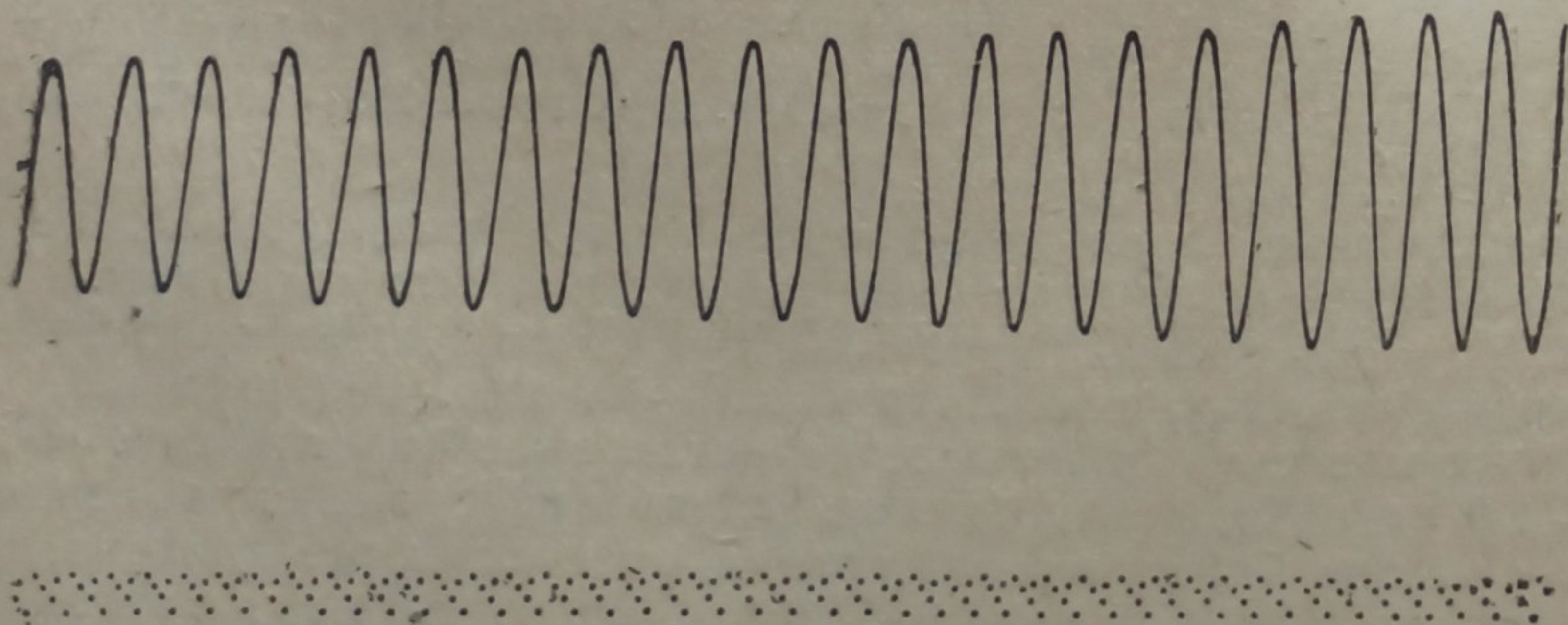


Рис. 4. Затухание колебаний диска, касающегося чистой поверхности 0,1 N раствора HCl. Затухание мало выражено

трансцендентный участок ее, однако, выражен достаточно ясно. Дальнейшее увеличение потенциала должно соответствовать дальнейшей упаковке полипептидных цепей глиаина.

А priori можно было ожидать, что равновесное состояние поверхностной пленки не наступает мгновенно вслед за нанесением вещества на поверхность фазы.

Приведенные выше кривые кинетики линейного давления [$p = f(t)$; рис. 1] и межфазного потенциала [$\Delta\Sigma = f(t)$; рис. 2] являются выражением этих еще вовсе не изученных процессов. К сожалению, однако, одни эти кривые не дают возможности сделать окончательного заключения о механизме упомянутых процессов.

Наступление равновесного состояния можно характеризовать образованием структуры полипептидных нитей¹⁾, а также завершением процессов взаимодействия активных групп (радикалов) с подлежащей фазой; сюда, следовательно, должны быть отнесены процессы ионизации, а также и прямые химические реакции, носящие, весьма вероятно, черты, отмеченные, например, Матье¹⁰, и называемые нередко «топохимическими».

Для малых концентраций (рис. 2 и 3) давление устанавливается весьма быстро, а величина потенциала, наоборот, подвержена колебаниям. Можно думать, что в этом случае на поверхности имеются островки (участки нитей), ведущие себя как молекулярно-кинетические единицы неуплотненной плоской структуры глиаина; в этих условиях преобладают процессы 2-го рода — взаимодействия с жидкой фазой. При высокой поверхностной концентрации глиаина должно наступить образование трехмерной структуры слоя, сопровождаемое значительным ростом потенциала вследствие уплотнения слоя, поворотов полярных ветвей и деформаций (изгибов) полипептидной сетки.

3. Упруго-вязкие свойства. Механические свойства мономолекулярных слоев в особенности алифатических соединений, исследовали Муken и Райдил¹¹, Лангмюр, Блджетт и Шерер¹², Майерс и Гаркинс¹³, Фурт¹⁴, Меригу¹⁵, Ребиндер и Трапезников¹⁶, Дерягин¹⁷.

Механические свойства тонких слоев протеинов остаются в сущности не изученными. Между тем именно эти слои в виду их высокоразвитой структуры представляют значительный интерес для такого рода исследований.

В дополнение к вышеизложенному мы предприняли ряд измерений упруго-вязких констант пленки глиаина, стремясь найти в этих измерениях выражение ее структуры.

Мы пользовались при этом методом закручивания и регистрации затухания колебаний диска, подвешенного на вольфрамовой нити и касающегося поверхности жидкости, несущей испытуемый слой.

Как известно, даже относительные измерения коэффициента вязкости (в объеме) этим методом встречают серьезные затруднения. Теория, разработанная особенно Мейером, Кенигом, Кобояши¹⁸, привела к сложным выражениям, не дающим все же возможности получения правильных величин коэффициента вязкости (η). Лучшие результаты дает метод Максвелла. Поэтому мы избрали условия наблюдений, близкие к этому методу. Роль ограничительного диска играло дно кюветы, высота столба жидкости в которой не превышала в наших опытах 20 мм.

В первом приближении можно было полагать логарифмический декремент затухания колебаний $\Delta = C\eta$. Колебания мы регистрировали в большинстве случаев фотографически и лишь в некоторых случаях пользовались визуальным отсчетом (оптический рычаг ~ 3 м).

¹⁾ Наличие нематической структуры пленки глиаина (Райдил), мы думаем, должно быть связано с двухмерной анизотропией ее упругих свойств, обнаружение которой представляет собой интересную экспериментальную задачу.

При графической обработке снимков вычислялись кривые:

$$A = A_0 \cdot e^{-kt} = A_0 \cdot e^{-k \cdot n \cdot T},$$

где A — амплитуда колебаний; n — число колебаний; T — период; $\Delta = kT$. Момент инерции подвешенной системы в данной серии

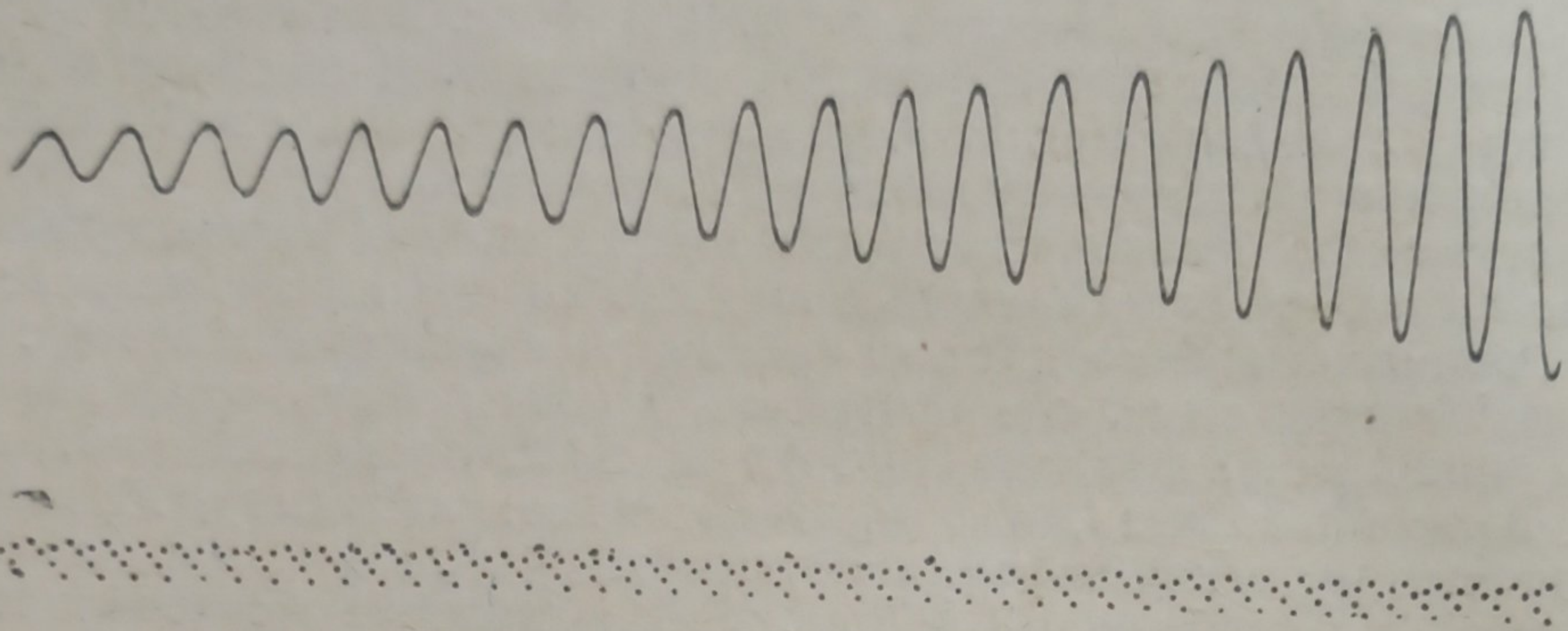


Рис. 5. Затухание колебаний диска в условиях, тождественных предыдущему опыту (рис. 4); на поверхность 0,1 N раствора HCl нанесен тонкий слой глиаина. $C = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$

опытов и начальная амплитуда колебаний (A_0) оставались постоянными. Все измерения должны были быть дифференциальными, так как подлежало регистрации изменение логарифмического декремента, вызванное присутствием на поверхности раствора пленки.

Нанесение тонкого слоя глиаина резко увеличивает величину декремента затухания. На рис. 4 и 5 приведены фотографии кривых ко-

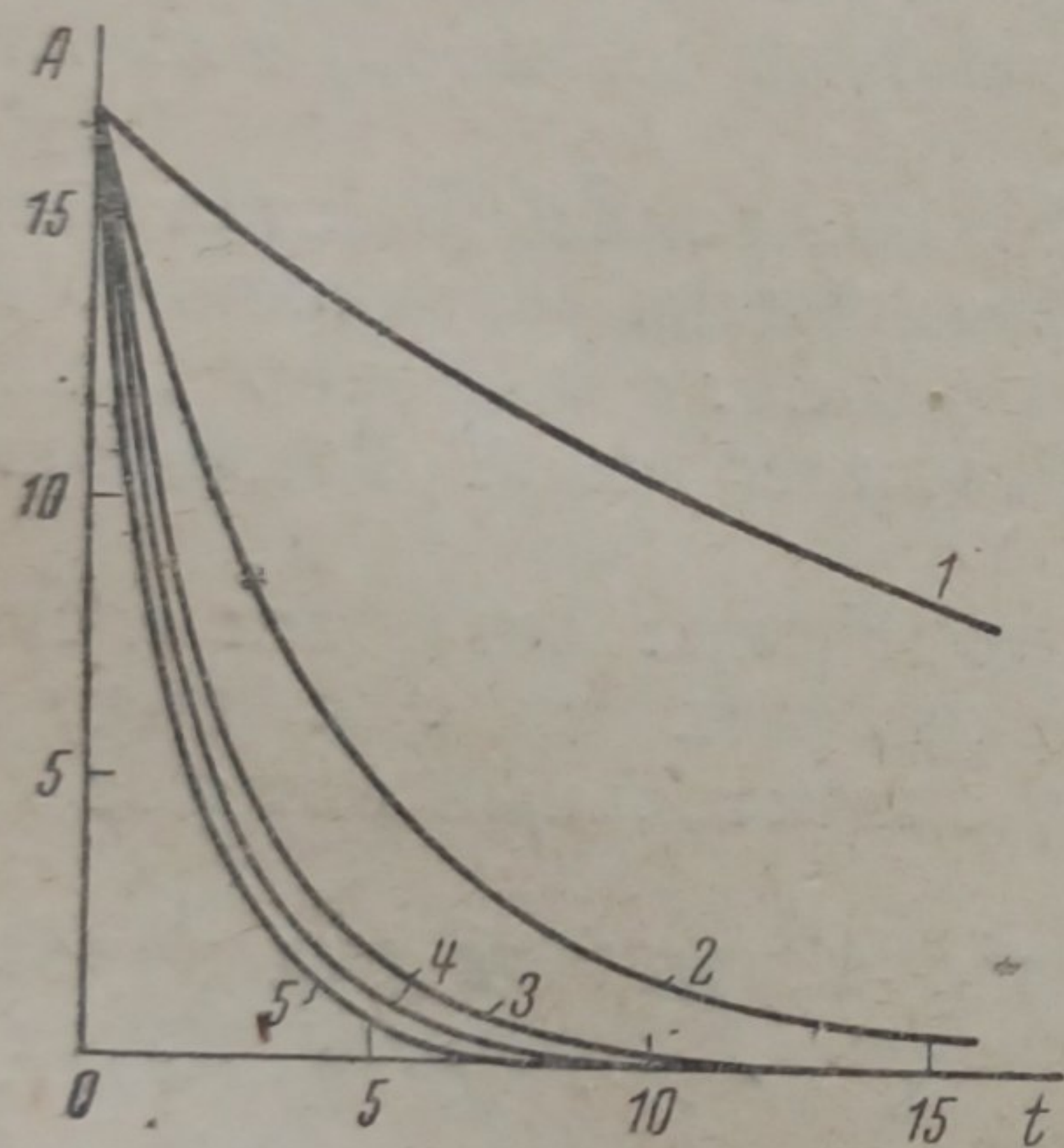


Рис. 6. Изменение амплитуды A крутильных колебаний диска, касающегося поверхности 0,1 N раствора HCl со временем t ; кривая 1 — для свободной поверхности раствора; кривые 1—5 выражают увеличение затухания (со временем) после нанесения крупинки глиаина. Кривые соответствуют уравнению $A = A_0 \cdot e^{-kt}$

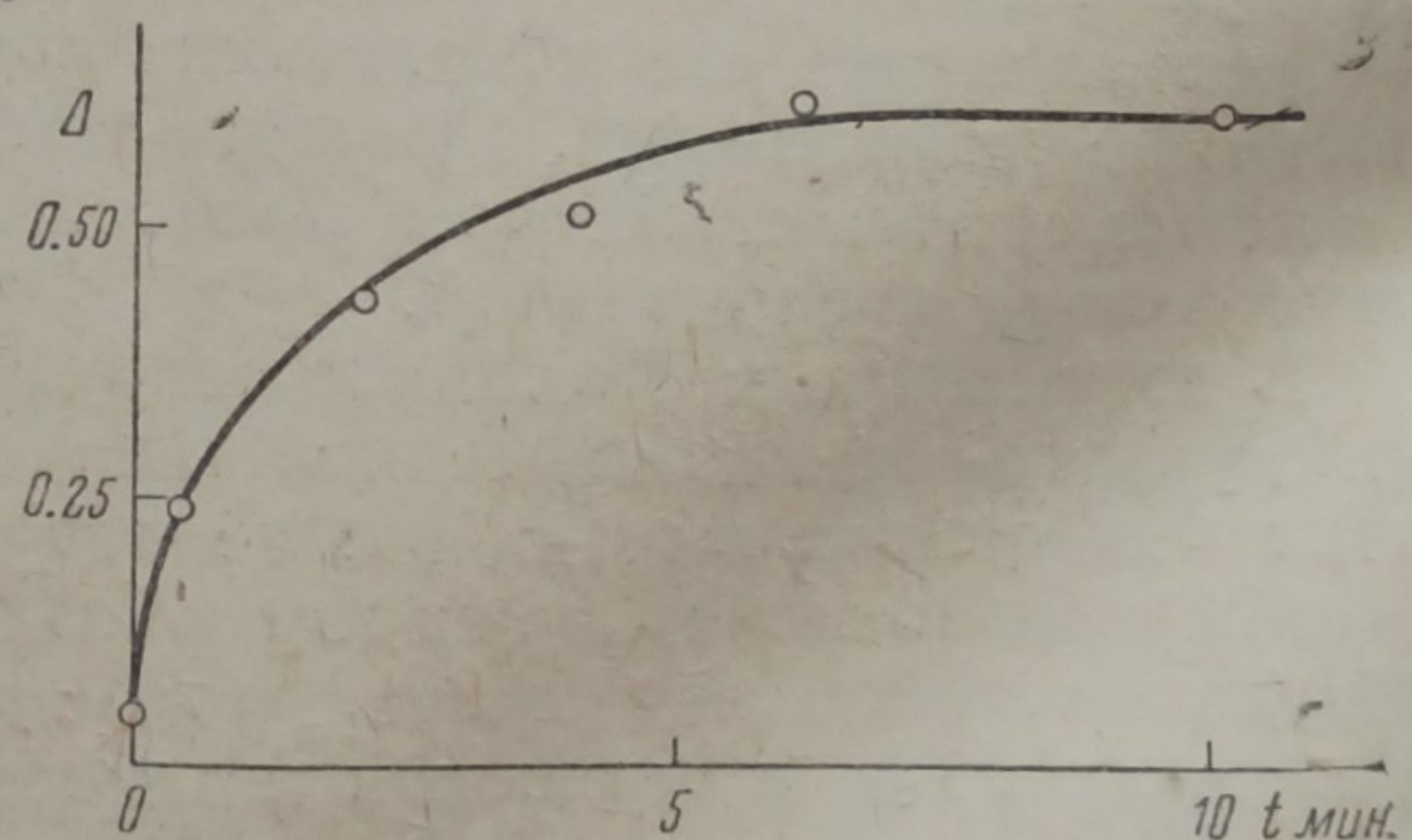


Рис. 7. Изменение логарифмического декремента затухания колебаний Δ в зависимости от времени «созревания» поверхностной структуры глиаина («возраста пленки»). Цифровой материал — в табл. 2

лебаний в случае совершенно чистой поверхности 0,1 N HCl (рис. 4) и через 10 мин. после нанесения слоя глиаина (рис. 5).

Мы подвергли изучению течение описанного процесса со временем. Для этого периодически на протяжении 20 мин. после нанесения на поверхность жидкости вещества регистрировалось несколько колебаний при одном и том же начальном угле закручивания и относительно малом моменте инерции подвешенной системы.

На рис. 6 приведены пять кривых, построенных¹⁾ на основании этих опытов; по ординатам отложена амплитуда колебаний, по абсциссам — время. Кривая 1 выражает затухание колебаний в случае тщательно очищенной поверхности 0,1 *N* раствора HCl, декремент здесь мал. Последовательный ряд остальных кривых — 2, 3, 4 и 5 выражает процесс «созревания» слоя глиаина со временем. Кривая 2, например, получена через 25 сек. после нанесения слоя, кривая 5 через 6 мин. Затухание, таким образом, растет весьма быстро. Рис. 7 и табл. 2 характеризуют этот же процесс; здесь по ординатам отложен коэффициент затухания, по абсциссам — время.

Надо отметить, что в описанных опытах затухание колебаний весьма значительно ($\Delta_5 = 0,63$); на протяжении нескольких минут наступает полное гашение колебаний (рис. 5). Такой результат определяется относительно малой величиной момента, а следовательно, и сил инерции системы (см. ниже § 4).

При измерениях было обнаружено незначительное изменение периода (при увеличении затухания), что, повидимому было связано с возникновением структуры пленки. Зависимость величины декремента от периода колебаний мы подвергли специальному изучению (§ 4), считая, что это исследование может послужить основанием к разработке метода изучения структуры тонких слоев вообще.

4. Зависимость логарифмических декрементов затухания колебаний, обусловленного присутствием пленки от величины периода колебаний. Идея экспериментов заключалась в том, чтобы, сохраняя момент инерции системы постоянным (в описанной ниже серии опытов²⁾ он был порядка 10^3 г/см^2), произвести измерения логарифмического декремента затухания колебаний при различных периодах, но для тождественных состояний пленки.

Установка была реализована в следующем виде (рис. 8): в бетонную стену лаборатории была вделана вертикально массивная штанга LL, длиной около 3 м. В верхней ее части был укреплен держатель с крутильной головкой N для подвешенной системы. Крутильная нить NS была снабжена зеркальцем S и несла грузы A с диском D, касавшимся поверхности жидкости в кювете B³⁾. Передвижной зажим K для нити позволял изменять эффективную величину ее длины. Период колебаний в этих условиях удавалось изменить приблизительно в 10 раз.

Опыты производились в следующем порядке: на поверхность 0,1 *N* раствора HCl помещалось всякий раз одно и то же количество глиаина, отвешенное на микровесах; постоянная поверхностная концентрация глиаина равнялась $C = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$. По истечении пятнадцати минут с момента внесения вещества снималась фотографически кривая затухания колебаний при данном их периоде. После этого пере-

¹⁾ Вычисление декрементов затухания производилось методом последовательных приближений.

²⁾ Величины логарифмического декремента затухания колебаний, полученные как результат их торможения поверхностной пленкой, имеют, конечно, значение относительных величин. При прочих равных условиях изменения, например, увеличение момента инерции системы и, следовательно, увеличение сил инерции должно привести к уменьшению абсолютной величины декремента. Приведенные соображения необходимо иметь в виду при сравнении двух серий опытов, сделанных при различных моментах инерции.

³⁾ С целью фиксации оси вращения между центром диска (со стороны жидкости) и дном кюветы (залитым парафином) натягивался тонкий пучок шелковых волокон.

Таблица 2

Кривая	Δ	$t_{\text{мин}}$
1	0,05	0,00
2	0,24	0,42
3	0,44	2,00
4	0,53	4,00
5	0,63	6,00
5	0,63	10,00

мещением зажима K достигалось изменение периода, поверхность раствора очищалась и опыт в тождественных условиях производился с новой навеской вещества: $t = 18,0^\circ \pm 0,6^\circ \text{C}$.

Были проделаны два ряда опытов для девяти значений периодов (табл. 3): во-первых, для поверхности раствора, тщательно очищенной от присутствия каких-либо загрязнений, и во-вторых, как это описано выше, для глицерина.

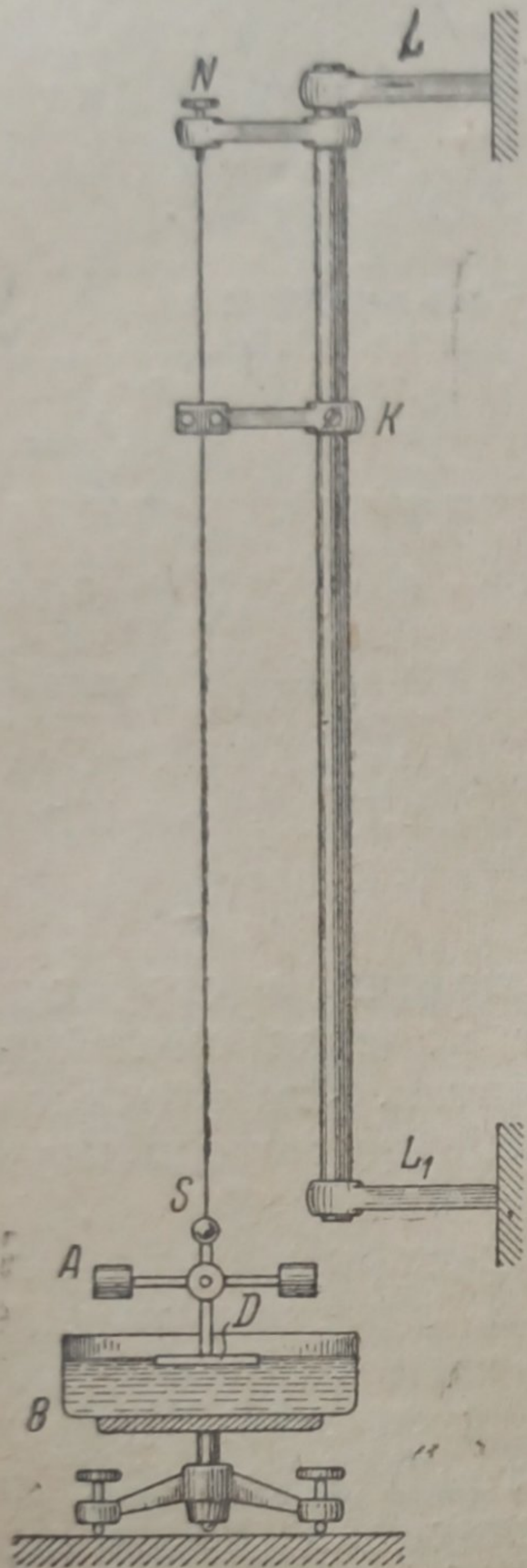


Рис. 8. Схема установки для исследования зависимости: $\Delta = \Phi(T)$ при неизменном моменте инерции системы. Перемещением зажима K изменяется эффективная величина длины нити подвеса NS

5. Об исследовании зависимости $\Delta = \Phi(T)$ для мономолекулярных слоев более простых молекул. Представляется интересным установить вид зависимости декремента от периода в случае затухания, вызванного мономолекулярным слоем относительно простых молекул (например, жирных кислот, спиртов и т. п.). Структурные связи такого слоя, обусловленные, главным образом, силами ван-дер-Ваальса, должны быть, повидимому, менее

Результаты представлены на рис. 9 и в табл. 3. По ординатам отложена величина декремента, по абсциссам — величина периода. Прямая 1 соответствует чистой поверхности раствора соляной кислоты, кривая 2 — наличию на этой поверхности пленки глицерина. Как это вытекает из приведенных кривых, логарифмический декремент для чистой поверхности практически постоянен и равен $\Delta_0 \cong 0,028$. Кривая 2 позволяет сделать следующие заключения: при малых периодах (больших скоростях) величина декремента близка к его величине для чистой поверхности; при увеличении периода декремент начинает быстро расти и при $T \cong 13$ сек. достигает максимального значения $\Delta_{\max} = 0,0102$, более чем втрое превышающего начальное значение¹⁾.

Увеличение декремента с увеличением периода выражает, надо думать, наличие структуры пленки.

Как известно, тонким слоям протеинов, полученным на поверхности жидкости, приписывается на основании ряда косвенных данных наличие сложной структуры. Райдилу, например, принадлежит очень вероятная схема такой структуры для глицерина. Приведенные выше кривые кинетики давления, межфазного потенциала и декремента затухания колебаний, а также только что упомянутая зависимость декремента от величины периода являются, мы думаем, непосредственным доказательством возникновения сложной поверхностной структуры тонкого слоя протеина.

¹⁾ Экспоненциальный характер затухания колебаний особенно выражен при относительно малых периодах; при относительно больших периодах он выражен слабее; здесь в первом приближении можно было бы считать, что затухание обусловлено постоянным сопротивлением пленки ($R = \text{const}$); при коротких периодах сопротивление пленки надо полагать пропорциональным первой степени скорости

$$\left(R = k \frac{dx}{dt} \right).$$

выражены, чем в случае пленки протеина. В последнем случае нитевая поверхностная структура механически упрочнена поперечными (боковыми) цепями, образующими в отдельных точках солеобразные соединения. Однако, несомненно, что и в мономолекулярном слое, например, жирной кислоты между углеродными цепями молекул или их агрегатами проявляются силы взаимодействия, играющие роль структурных сил. Имеется, таким образом, надежда упомянутым выше методом обнаружить наличие этих сил.

Мы не ставили своей задачей включить в настоящую работу также и это исследование. Изучение зависимости $\Delta = \Phi(T)$ для представителей гомологических рядов некоторых алифатических соединений с учетом степени сжатия слоя и других параметров его со-

Таблица 3

$T_{сек}$	Δ_0 (чистая поверхность)	Δ_T (наличие поверхностной пленки)
3,2	0,0308	0,0316
4,8	0,0306	0,0393
6,2	0,0250	0,0400
7,3	0,0300	0,0451
10,8	0,0255	0,0980
14,0	0,0312	0,1020
17,5	0,0270	0,0837
23,1	0,0280	0,0670
28,1	0,0250	0,0710

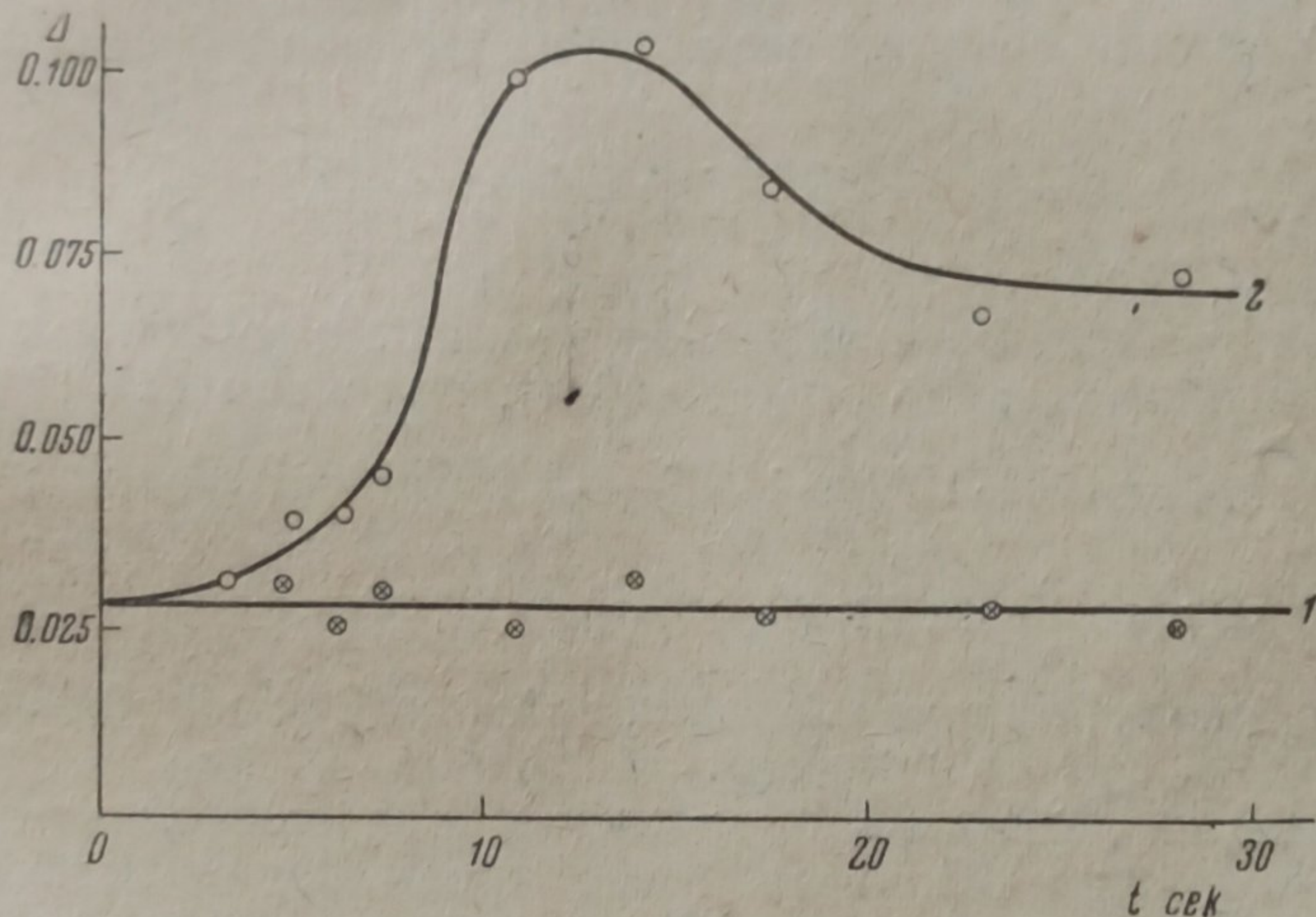


Рис. 9. Зависимость логарифмического декремента затухания колебаний диска Δ , касающегося поверхности раствора HCl, от величины периода колебаний (T): $\Delta = \Phi(T)$. Кривая 1 — для свободной поверхности раствора; кривая 2 — при наличии на поверхности раствора пленки глицерина; $C = 2,5 \cdot 10^{-6}$ г/см²; $t = 18,0^\circ \pm 0,6^\circ$ С

стояния представляет собой самостоятельную тему в работе нашей лаборатории. Мы все же проделали первые ориентировочные эксперименты, которые привели нас к положительным результатам.

В качестве испытуемого вещества была избрана чистая олеиновая кислота, капля которой помещалась на поверхность 0,1 N раствора HCl. Влияние на затухание колебаний мономолекулярного слоя олеиновой кислоты, находившейся при $t = 20^\circ$ С в равновесии с ее линзой, регистрировалось, как описано выше, фотографически. Было найдено: при $T_1 = 3,2$ сек., $T_2 = 4,5$ сек., $T_3 = 6,5$ сек., что величина декремента не изменяется:

$$\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = 0,028 = \Delta_0.$$

При $T_4 = 9,6$ сек. декремент $\Delta_4 = 0,061$, при $T_5 = 12,9$ сек. декремент $\Delta_5 = 0,054$.

Эти результаты следует рассматривать как предварительные. На их основе можно предполагать, что кривая $\Delta = \Phi(T)$ для олеиновой кислоты обнаружит меньшую высоту максимума и его смещение в сторону больших периодов.

6. Поглощение энергии поверхностной пленкой. Потеря энергии за время t системой, крутильные колебания которой затухают, наиболее просто может быть рассчитана из величин запаса потенциальной энергии упругой деформации закручивания. Потеря энергии (A'), очевидно, выразится:

$$A' = f \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \varphi \cdot d\varphi = \frac{f}{2} (\varphi_2^2 - \varphi_1^2), \quad (1)$$

где $f = \frac{Cr^4}{l}$ есть модуль кручения подвеса, зависящий от модуля закручивания (C), радиуса сечения (r) и длины (l) подвеса.

Задача, однако, сводится к нахождению потерь энергии, вызванных тонким слоем вещества на поверхности жидкости. Производя для этого два опыта с пленкой вещества и без нее, с одним и тем же подвесом, для одного и того же начального угла закручивания, и беря отсчеты углов закручивания для n колебания как в опыте с чистой поверхностью (φ_n), так и в опыте с пленкой вещества (φ_{n1}), найдем поглощение энергии ΔA пленкой за n колебаний¹⁾:

$$\Delta A = f \int_0^{\varphi_n} \varphi d\varphi - f \int_0^{\varphi_{n1}} \varphi d\varphi = \frac{f}{2} (\varphi_n^2 - \varphi_{n1}^2). \quad (2)$$

Подставляя численные значения величин в уравнение (2) для одного из описанных выше опытов (§ 4), получаем ($T = 14$ сек.)

$$\Delta A = 7,31 \cdot 10^3 [(0,182)^2 - (0,086)^2] = 18,7 \text{ эрга};$$

В среднем $\Delta A' = \frac{\Delta A}{n} = 1,87$ эрг/период.

Таким образом, пленка глицерина толщиной около $0,07\mu$ поглощает в секунду $0,133$ эрга в среднем.

Приведенные величины поглощения энергии относятся ко всей пленке, занимавшей в кювете поверхность в виде кольца шириной в $4,2$ см при радиусе диска $r = 2,1$ см. Возможно, следовательно, отнести величину $\Delta A'$ к площади, занятой слоем: $a = \frac{\Delta A'}{S}$. В виду, однако, наличия радиального градиента скорости и его изменения со временем вследствие гармонического характера движения диска — величина поглощения энергии элементом поверхности будет средней.

Рассмотренный нами вопрос о поглощении энергии колебаний¹⁹⁾, о работе деформации в тонких (мономолекулярных) слоях, мы думаем, может иметь развитие (выходящее за пределы настоящей работы) в применении к изучению этих слоев, в частности для определения их упруго-вязких констант и коэффициента межфазного трения (Меригу²⁰⁾).

Как это вытекает из вышеизложенного (§ 4), поглощение механической энергии колебаний пленкой (ΔA) наряду с изменением логарифмического декремента затухания ($\delta = \Delta - \Delta_0$) являются, таким образом, своеобразными «структурными факторами» пленки.

При наличии ясного модельного представления о структуре и ее элементах (например, пленки насыщенных жирных кислот) величи-

¹⁾ В наших расчетах $n = 10$; период за это время не изменялся. Углы φ_n и φ_{n1} отсчитывались не непосредственно, а находились из величин амплитуд колебаний, зарегистрированных фотографически.

на ΔA , найденная из опыта, может послужить основанием для количественного исследования элементарного акта деформации структуры.

7. Разрушение слоя. Мы производили опыты повторного снятия кривых затухания колебаний на одной и той же пленке — тотчас же после окончания опыта и через 30 мин. после опыта; существенных изменений логарифмического декремента ($T = 6,3$ сек.) при этом получено не было. Имеется, таким образом, удовлетворительная воспроизводимость кривых. Такой результат одновременно свидетельствует и о том, что явления тиксотропии в указанных условиях не обнаруживаются.

Интересно отметить, что внесение на поверхность раствора весьма большого количества глиаина (15 мг) существенно не изменяет величины логарифмического декремента затухания. Избыток глиаина остается на поверхности в виде островка вещества, не обнаруживающего стремления к растеканию по поверхности, занятой элементарным слоем. Явления эти в известном смысле аналогичны равновесию между мономолекулярным слоем поверхностно растворимого вещества и его линзой.

Необратимое разрушение структуры пленки с образованием растворимых продуктов, уходящих внутрь фазы, мы обнаружили при освещении пленки ультрафиолетовыми лучами; измерению подвергалось при этих опытах линейное давление (p). На рис. 10 приведена полученная нами кривая падения давления со временем освещения; давление, примерно через 5 час., делается равным нулю.

Освещение производилось ртутной дугой с контролируемым режимом горения на расстоянии полуметра от поверхности. Контрольные опыты с введением фильтров и действием изолированной тепловой радиации привели к убеждению, что активными являются волны короче 2800 \AA . Изучение методом фазового потенциала фотохимического распада элементарного поверхностного слоя глиаина составило предмет отдельного исследования Е. Павловой (см. стр. 1672).

Ряд экспериментов, описанных в настоящей работе, весьма тщательно был произведен сотрудником лаборатории И. Г. Архиповым; отдельные измерения были проделаны также М. И. Сизовым.

Выводы

После нанесения крупинки глиаина на поверхность течет процесс образования поверхностного слоя глиаина. Линейное давление и межфазный потенциал закономерно изменяются со временем (рис. 1 и 2), устанавливаясь через 5—10 мин. после нанесения вещества.

Из кривых кинетики межфазного потенциала $\Delta\Sigma = F(t)$ получена изотерма межфазного потенциала $\Delta\Sigma = \varphi(C)$ в интервале концентраций $0,07 \cdot 10^{-7} - 4,10^{-7} \text{ г/см}^2$, достаточном для аналитического исследования функции (рис. 3).

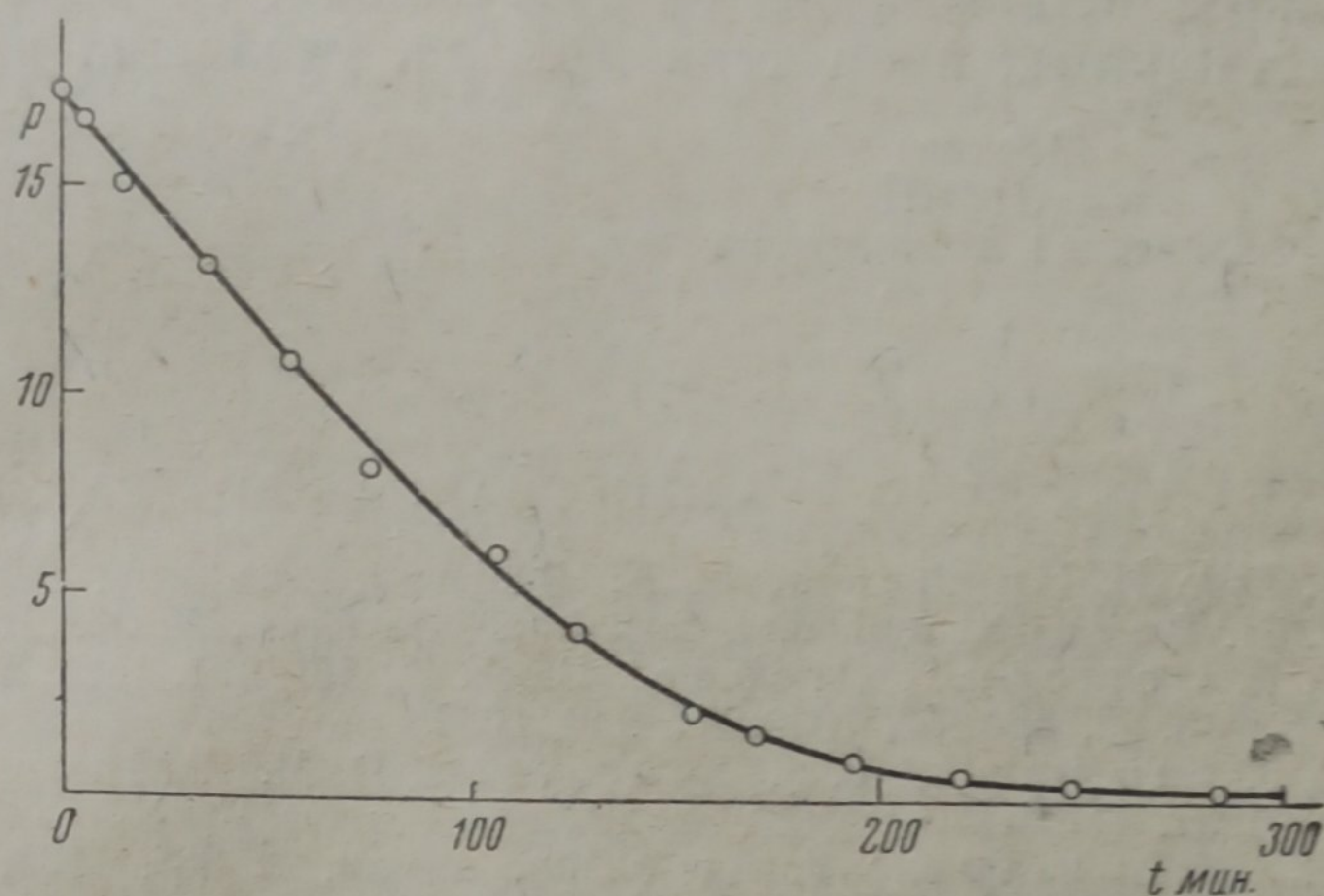


Рис. 10. Изменение линейного давления p (дин/см) поверхностной пленки глиаина в зависимости от времени t освещения ее ультрафиолетовыми лучами

Методом фотографической регистрации затухания крутильных колебаний показано изменение логарифмического декремента затухания колебаний со временем (рис. 4, 5, 6 и 7).

Описан метод исследования структуры поверхностных слоев, заключающийся в изучении зависимости логарифмического декремента затухания колебаний от величины периода. Для глицерина получена кривая (рис. 9), обнаруживающая значительный рост величины декремента при увеличении периода, что является выражением наличия структуры пленки.

Поглощение пленкой механической энергии при затухании колебаний составляло в среднем около 1,87 эрг/период ($T = 14$ сек.).

Была исследована зависимость $p = \psi(t)$ при освещении пленки ультрафиолетовыми лучами ($\lambda < 2800 \text{ \AA}$); в этих условиях наступает полное необратимое ее разрушение, сопровождаемое образованием растворимых продуктов распада, уходящих внутрь фазы.

Москва
СТАНКИН
Физическая лаборатория

Поступило в редакцию
26 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. N. Hughes a. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 137, 62, 1932.
2. H. Devaux, Bull. d. l. Soc. franç. de phys., № 258, 1928.
3. E. Gorter u. F. Grendel, Bioch. Z., 201, 391, 1928; E. Gorter u. W. A. Seeder, Koll. Z., 58, 257, 1932; 62, 246, 1932.
4. J. Langmuir, V. J. Schaffer a. D. M. Wrinch, Science, 85, № 2194, 15, 76, 1937.
5. А. Ахматов, Журнал физич. химии, 8, 805, 1936; Koll. Z., 77, 20, 1936; Acta Physicochimica USSR, 9, 58—88, 1938.
6. А. Фрумкин, Z. physik. Chem., 109, 34, 1924.
7. А. Ахматов, Журнал физич. химии, 11, 767, 1928.
8. E. K. Rideal, loc. cit.
9. Guyot, Ann. d. phys. (10), 2, 589, 1924; Freundlich, Ergebn. d. exact. Naturwissenschaften, 12; Успехи физич. наук, 14, 766, 1936.
10. Marcel Mathieu, «Reactions topochemiques», Paris, 1936.
11. Mougin a. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 114, 690, 1927.
12. J. Langmuir a. K. B. Blodgett, Koll. Z., 73, 257, 1935; J. Langmuir a. V. J. Schaffer, J. Am. Chem. Soc., 58, 284, 1936.
13. R. J. Myers a. W. D. Harkins, Nature, 139, 367, 1938.
14. Fouri a. Harkins, J. Phys. Chem., 42, 897, 1938.
15. Roger Mérigoux, «Recherches sur quelques effets mécaniques et physiques de couches minces», Thèses, Paris, 1938.
16. П. А. Ребиндер и А. Трапезников, ДАН СССР, 18, № 3, 185, 1938.
17. В. Дерягин, Журнал физич. химии, 3, 29, 1932; Z. Phys., 84, 657, 1933.
18. Guy Barr, A monograph of viscometry, 214, Oxford, 1931.
19. Б. В. Шулейкин, «Физика моря», 2, 179, ОНТИ, 1938.
20. Roger Mérigoux, loc. cit.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ МЕЖФАЗНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРИ
ФОТОХИМИЧЕСКОМ РАСПАДЕ МОНОСЛОЕВ ГЛИАДИНА

А. Ахматов и Е. Павлова

Как показал Райдил с сотрудниками¹ ход реакции в мономолекулярном слое поверхностно растворенного вещества может быть исследован путем наблюдения изменений межфазного потенциала на границе раздела раствор—воздух.

Метод фазового потенциала, разработанный Фрумкиным² и Гюйо³, был применен Райдилом и Юзом⁴ к исследованию тонких слоев протеинов. Этот метод, завоевавший общее признание, дает, как известно, возможность найти дипольные моменты молекул как при изменении физического состояния слоев, так и при разнообразных физико-химических процессах, текущих в слое или субстрате и приводящих к изменению интегральной величины электрического момента единицы поверхности. Для исследования фотохимических реакций в тонких слоях метод фазового потенциала был впервые применен Райдилом и Митчеллом⁵, исследовавшими фотолиз анилида стеариновой кислоты на кислых субстратах. В самое последнее время (уже после окончания экспериментальной части настоящей работы) появилась работа Райдила и Митчелла, посвященная исследованию превращений, наступающих в тонких слоях протеинов при освещении их ультрафиолетовым монохроматическим светом в области длин волн 2350—3175 Å. На основании полученных результатов, сопоставленных с данными аминокислотного анализа и спектрами поглощения протеинов в растворе, авторы приводят схему, объясняющую течение фотохимического процесса в указанных условиях.

В настоящей работе описаны результаты применения метода фазового потенциала к исследованию фотохимических превращений в монослоях одного из протеинов, а именно—глиадина. Объектом исследования был выбран глиадин, поскольку он обнаруживает способность к самопроизвольному растеканию по поверхности растворов с различной $[H^+]$ и позволяет, следовательно, избежать применения летучего растворителя, осложняющего процесс образования поверхностной структуры и, возможно, приводящего к частичной необратимой денатурализации протеина; кроме того, было принято во внимание, что изотермы состояния тонкого слоя глиадина и его вероятная структура изучены наиболее полно⁶. Нам казалось интересным сопоставить измерения фазового потенциала с измерениями констант, характеризующих физическое состояние слоя с молекулярно-кинетической точки зрения; с этой целью нами были проделаны измерения вязкости поверхностного слоя глиадина. Измерения были произведены в широком интервале концентраций водородного иона (рН от 1 до 13).

О методе и условиях наблюдений

Измерения фазового потенциала производились по обычной схеме (рис. 1). Платиновая пластинка А, соединенная с электрометром

Комптона (чувствительность 10^3 делений/вольт), отделялась воздушным промежутком в $1-1\frac{1}{2}$ см от поверхности жидкости. Ионизатором служил препарат полония, нанесенный на пластинку А. Раствор, на поверхность которого наносился слой глиаина, наливался в стеклянную парафинированную кювету. Сжатие слоя могло быть осуществлено с помощью стеклянного барьера, скользящего по бортам кюветы. Раствор, служивший субстратом пленке глиаина, соединялся через сосуд с раствором KCl с каломельным электродом, отведенным к земле. Источником света служила ртутная кварцевая дуга, помещенная на расстоянии 70 см от поверхности пленки. Раз-

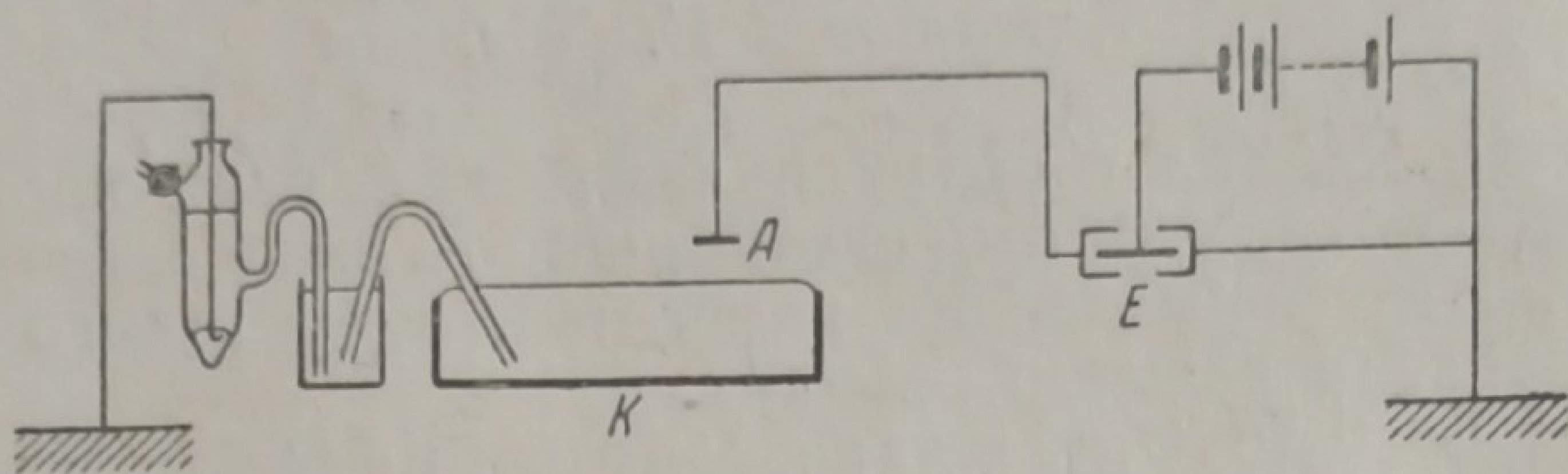


Рис. 1

ность потенциалов на электродах поддерживалась постоянной и равной 110 V при токе 3 A. Кювета помещалась в застекленной камере. Вся установка, кроме цепи дуги, была электростатически защищена. Кроме того радиоактивный зонд А и электрические провода были помещены в заземленные металлические трубки в целях улучшения электростатической защиты и экранирования от света ртутной дуги. Следует отметить (см. ниже), что экранирование проводов является чрезвычайно существенным, так как возникающий при освещении фотоэффект с проводов и зонда может значительно исказить наблюдаемое явление.

Поверхность раствора перед нанесением глиаина тщательно очищалась.

Взвешенное на микровесах количество глиаина наносилось непосредственно на поверхность раствора в твердом состоянии. Работа велась с конденсированными пленками глиаина при начальной поверхностной концентрации глиаина, соответствующей твердому гелеподобному состоянию пленки. Согласно данным Юза и Райдила⁴, пленка в таком состоянии имеет вполне определенный характеристический фазовый потенциал, зависящий только от рН подкладки и не меняющийся при дальнейшем малом сжатии пленки. Для определения величины поверхностной концентрации, соответствующей конденсированному состоянию пленки и постоянному значению фазового потенциала, была получена кривая зависимости фазового потенциала от поверхностной концентрации глиаина.

Измерения производились при комнатной температуре $20-22^{\circ}\text{C}$.

Работа установки была проконтролирована по измерениям кривых сжимаемости миристиновой кислоты (по данным Дервишиана¹⁰).

Перед началом освещения пленки постоянство «темнового потенциала» в каждом опыте проверялось в течение 20 мин. Темновой потенциал всегда оказывался строго постоянным, даже в течение значительно большего времени, что свидетельствует о полном отсутствии гидролиза пленки в темноте.

Результаты измерений межфазного потенциала

На рис. 2(a) дана кривая зависимости потенциала пленки глиаина на $0,1\text{ N HCl}$ от времени освещения светом ртутной дуги постоянной интенсивности. В течение 20 мин. потенциал растет, затем

начинает падать, приближаясь к некоторому постоянному значению, меньшему начального. Рис. 2(б) дает изменение потенциала субстрата $-0,1 N HCl$ при освещении; как видно из кривой, изменение потенциала субстрата настолько мало, что им можно пренебречь по сравнению с изменением потенциала пленки.

При введении стеклянного фильтра на пути хода лучей эффект полностью отсутствовал—потенциал пленки оставался неизменным в течение часов (рис. 3). Тот же результат получался при введении трикрезилфосфатового фильтра (область поглощения короче 2800 \AA), при удалении фильтра начиналось немедленное изменение потенциала (рис. 4), повторяющее кривую рис. 2(а).

Характер фотохимических превращений в пленке оказался резко зависящим от рН субстрата.

На рис. 5 дана серия кривых изменения потенциала пленки в зависимости от времени облучения, полученных при различных значениях рН субстрата: на $0,1 N HCl$, на фосфатном буфере с значениями рН от 6 до 9 и на $0,1 N$ щелочи. Каждая кривая представляет собой среднее из нескольких хорошо совпадающих кривых, снятых при данном рН. Темновые потенциалы глиадина на буферных смесях из щелочи значительно ниже, чем на кислоте, и довольно хорошо совпадают с данными Юза и Райдила. Как видно из рис. 5, ход кривых совершенно различен при различных рН. Ос-

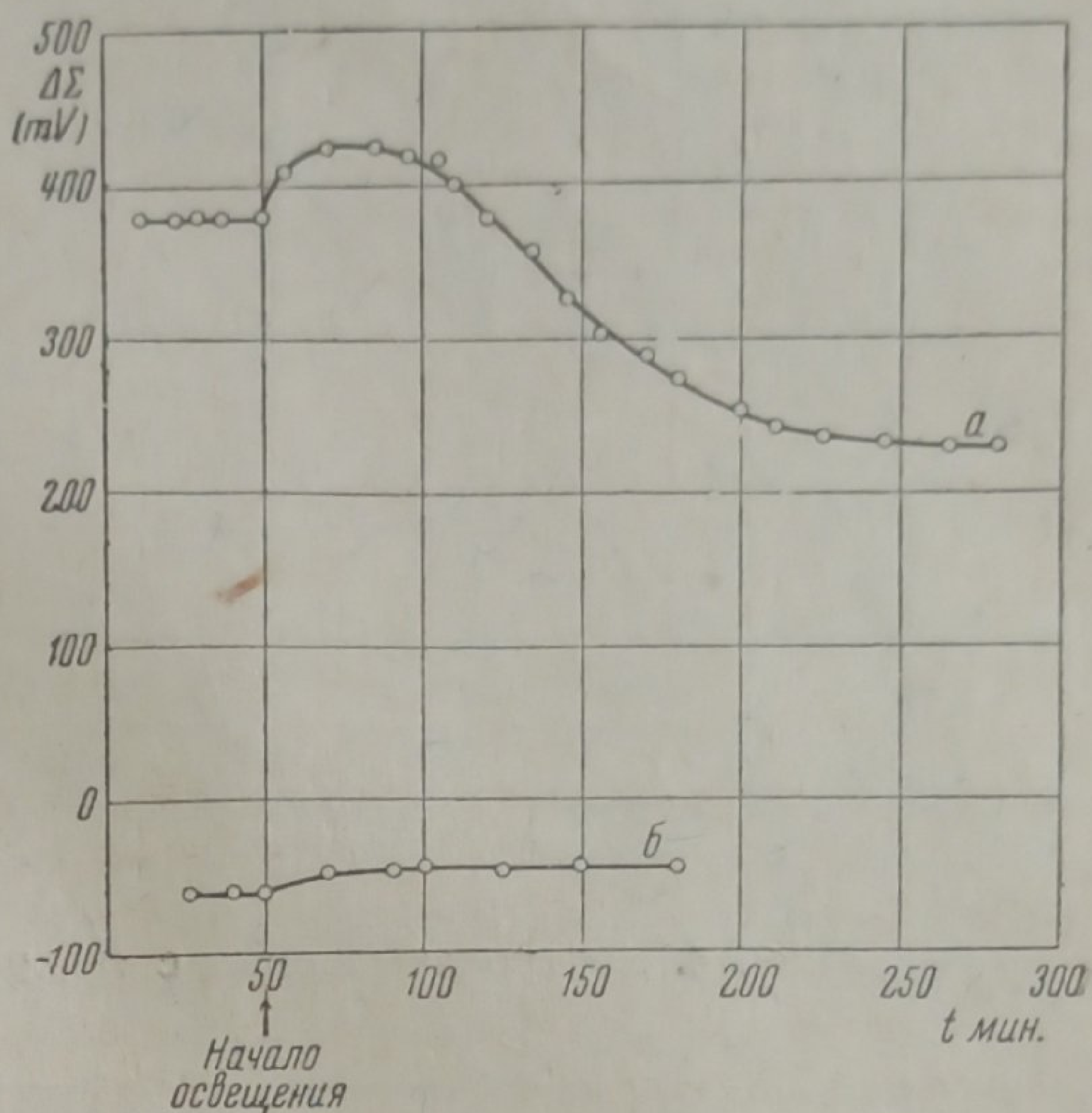


Рис. 2. а — изменение со временем освещения t межфазного потенциала $\Delta\Sigma$ при наличии на поверхности $0,1 N$ раствора HCl пленки глиадина; б — то же для чистой поверхности раствора

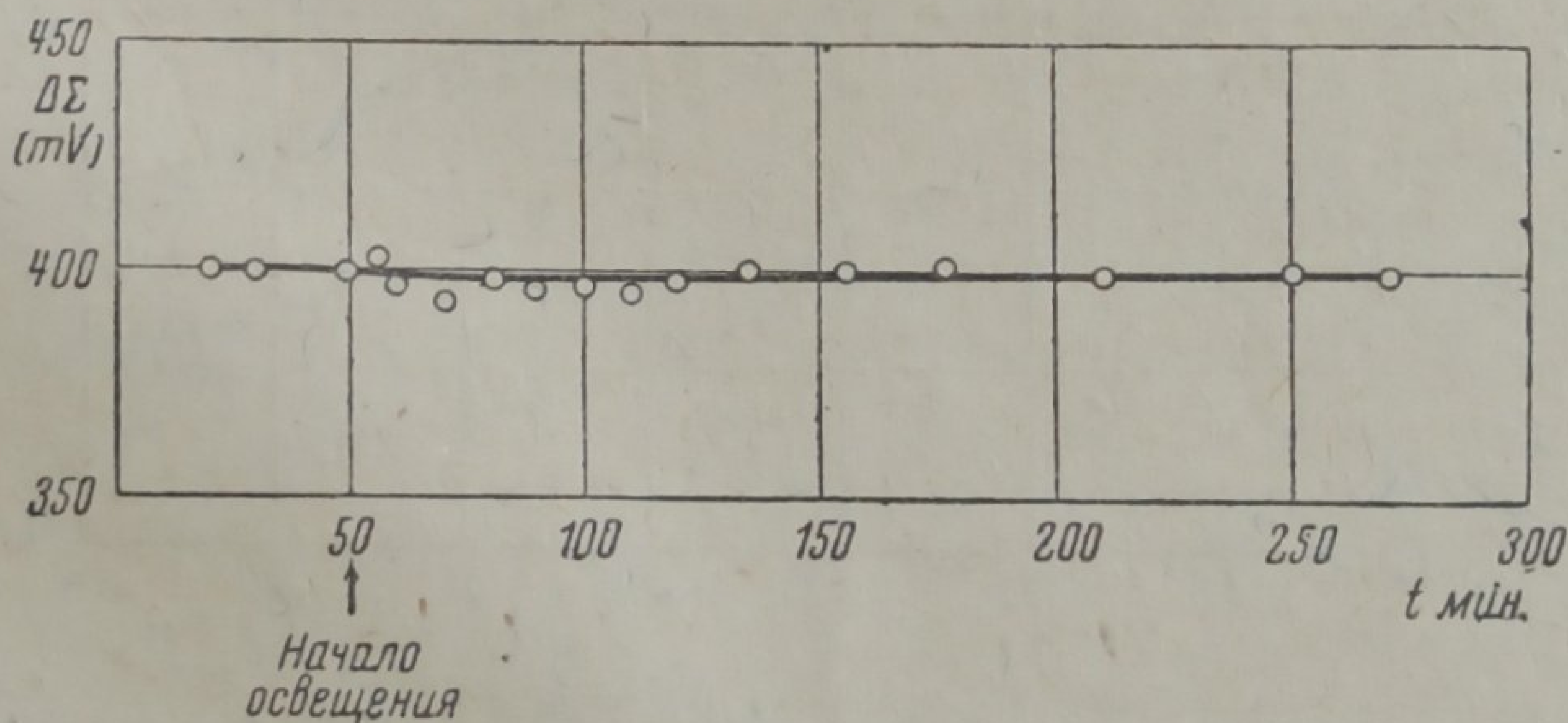


Рис. 3. Контрольный опыт со стеклянным фильтром

новное различие наблюдается в начальной части кривых, тогда как в конце ход кривых качественно близок при всех рН. Кривая, полученная на кислой среде, имеет резко выраженный максимум, который достигается уже через 20 мин. после начала облучения. Потенциал пленки на фосфатном буфере при рН=6 растет при освещении также быстро, но до относительно меньшей максималь-

ной величины и остается постоянным в течение 20—30 мин., после чего начинает падать. При переходе к большим значениям рН максимум делается еще более растянутым и относительное максимальное значение потенциала уменьшается. При рН, равном 9,

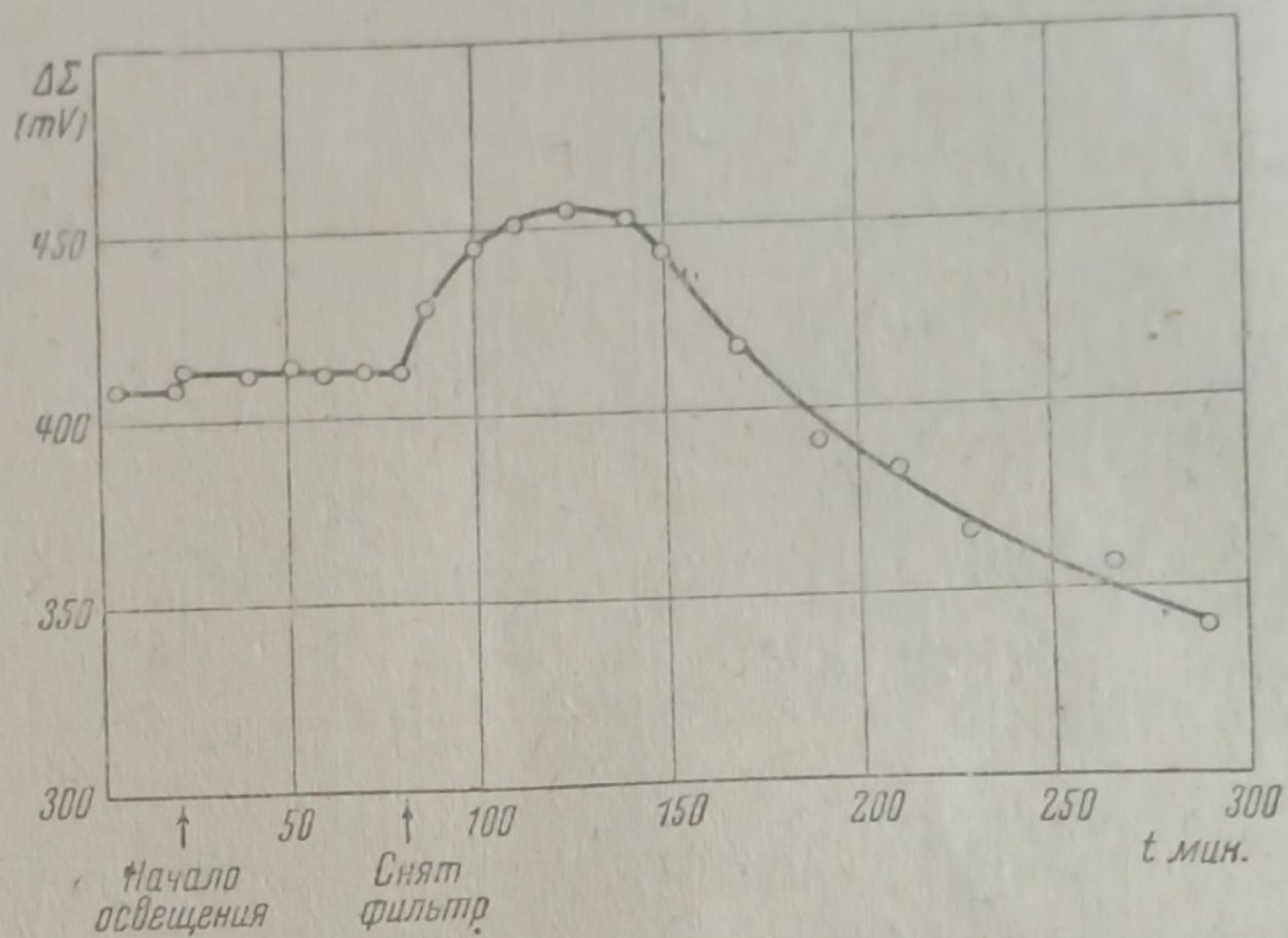


Рис. 4. Контрольный опыт с трикрезилфосфатовым фильтром

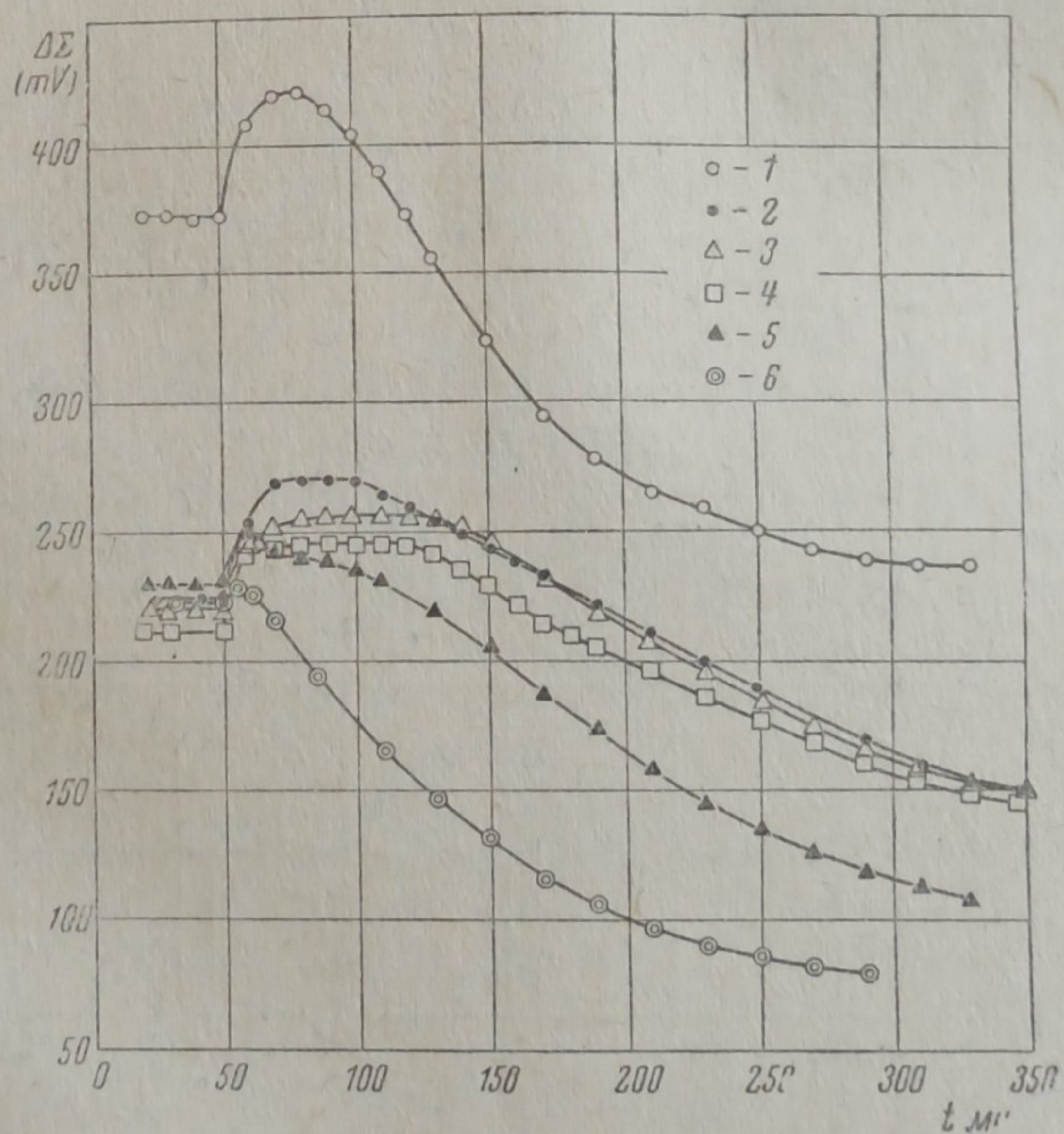


Рис. 5. Влияние концентрации водородного иона (рН) в подлежащей слою глиадина жидкости на кривую $\Delta\Sigma = F(t)$. 1 — рН = 1; 2 — рН = 6,8; 3 — рН = 7,1; 4 — рН = 8,0; 5 — рН = 9,2; 6 — рН = 13

кривая имеет точку перегиба при $t = 1$ ч. 20 мин. и небольшой максимум при $t = 10$ мин. Для пленки глиадина на щелочи получается незначительный максимум в самом начале кривой.

Изменение потенциала субстрата при всех значениях рН одинаково мало.

Контрольные опыты

Для доказательства отсутствия посторонних влияний на течение изучаемого процесса изменения межфазного потенциала нами были поставлены многочисленные контрольные опыты. Можно было, например, предполагать, что на изучаемый нами процесс оказывает влияние фотоэффект с проводов; можно было, далее, думать, что имеется окисление поверхностной пленки глиадиана озоном и окислами азота, образующимися в воздухе при горении ртутной дуги; надо было исключить влияние повышения температуры.

1. Уже упоминалось выше, что освещение чистой поверхности жидкого субстрата существенно не изменяет величины скачка потенциала. В качестве примера укажем на результаты опытов с 0,1 N раствором HCl [рис. 2(б)].

2. Укажем еще раз на то, что введение на пути лучей стеклянного или трикрезилфосфатного фильтра приводило к полной иммобилизации величины потенциала (рис. 3).

3. Влияние фотоэффекта с проводов и других элементов цепи при прямом действии ультрафиолетовых лучей было обнаружено с полной очевидностью.

В отсутствие экранирования фотоэффект с проводов и зонда создает некоторую компоненту в измеряемом потенциале, величина которой меняется во время опыта. Поэтому экранирование электрических проводов и зонда является существенно необходимым при измерениях такого рода.

4. Для выяснения влияния газов, образующихся в воздухе при горении дуги, был поставлен следующий опыт. Ход лучей был заключен в ограничительную трубу таким образом, что освещаемая площадь представляла собой круг диаметром в 10 см. Для того, чтобы при этом освещалась вся пленка, употреблялась круглая стеклянная кювета диаметром 10 см. Снимались кривые изменения потенциала со временем при двух положениях кюветы:

а) Кювета расположена под отверстием ограничительной трубы так, что вся пленка освещена (рис. 6; положение кюветы А).

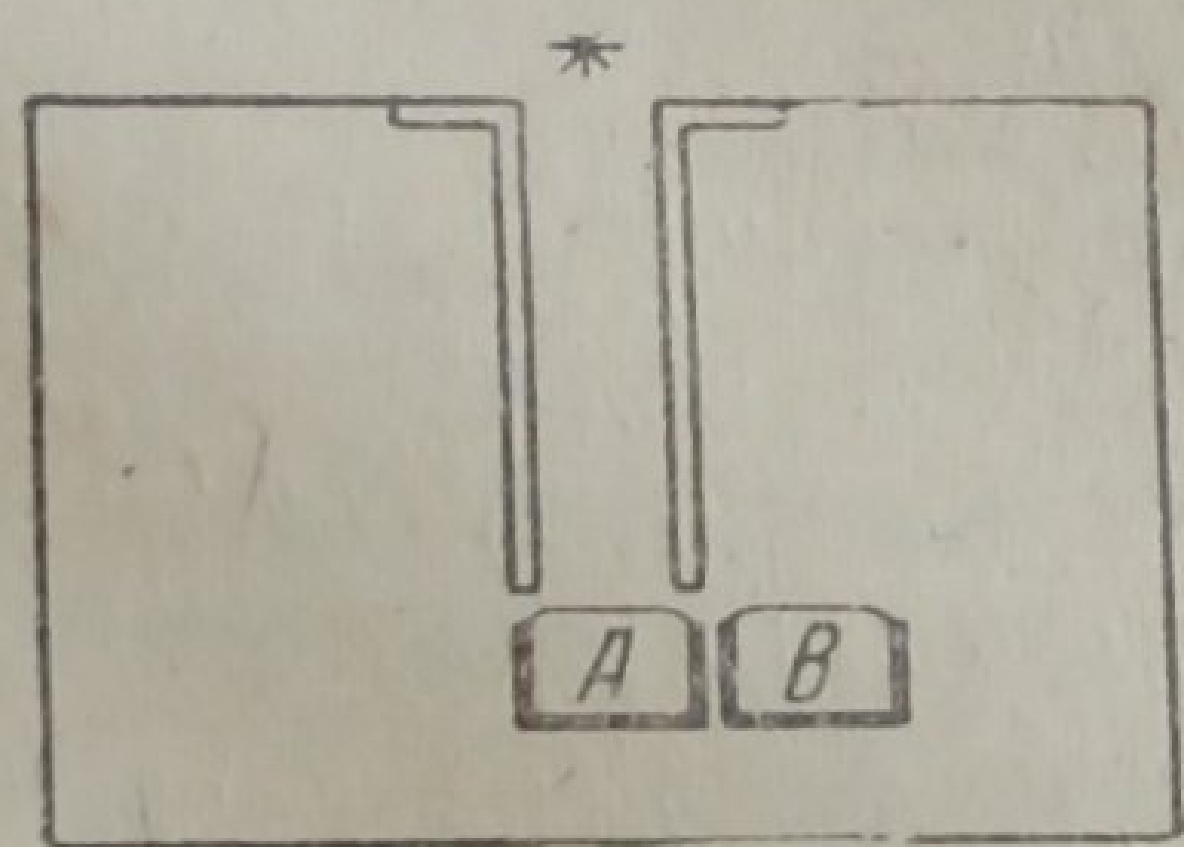


Рис. 6

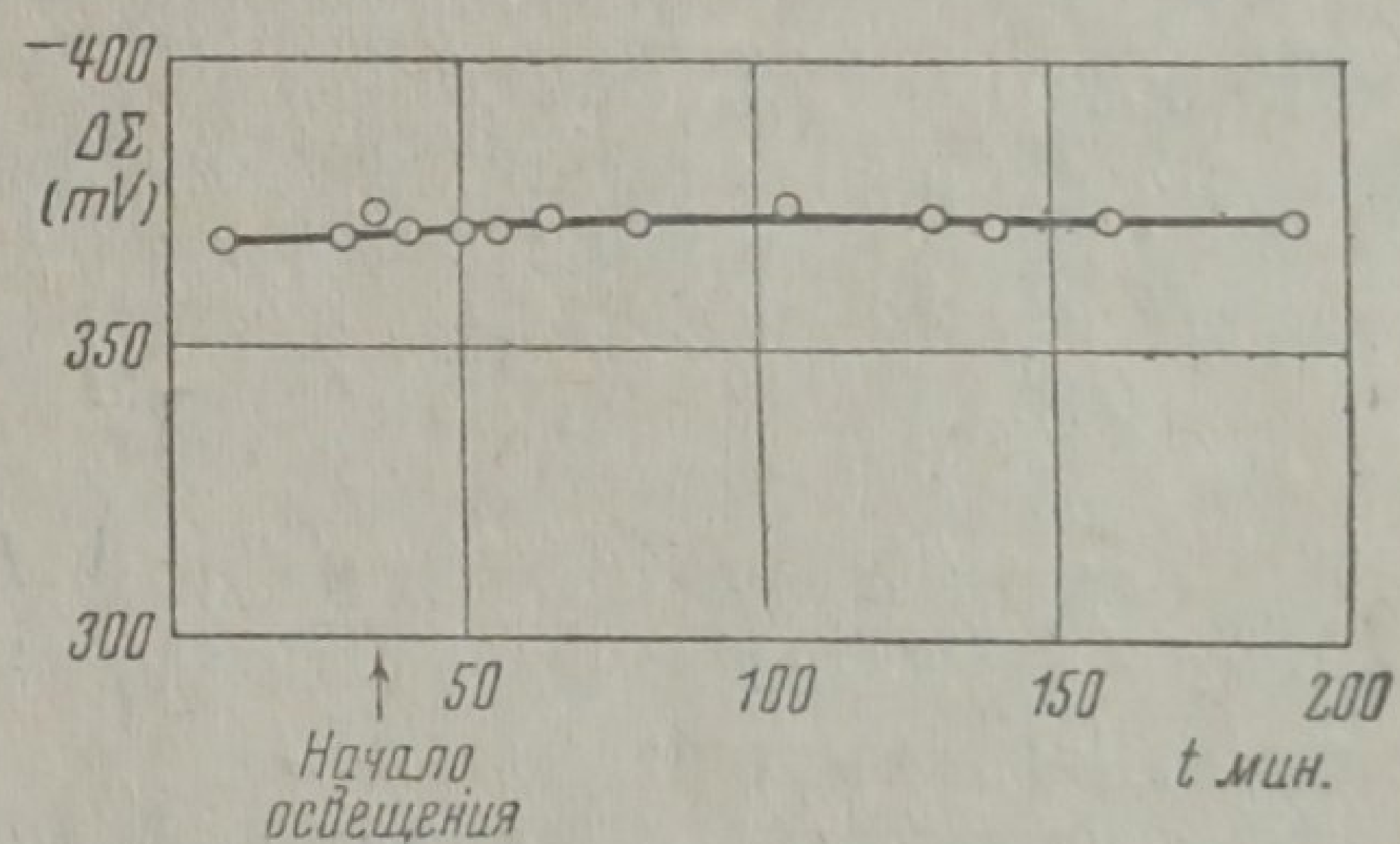


Рис. 7

б) Кювета расположена возможно ближе к отверстию ограничительной трубы, но так, что поверхность пленки не освещается (рис. 6; кювета в положении В). Этим достигалось то, что во втором случае пленка находилась в соприкосновении с теми же слоями воздуха, что и в первом случае, но не подвергалась действию света. В первом случае получалась обычная кривая, аналогичная кривой рис. 2(а). Во 2-м случае никакого изменения потенциалов со временем не наблюдалось (рис. 7). Таким образом, эффект изменения потенциала при освещении пленки никак не связан с действием газов, образующихся при горении дуги.

5. Контрольный опыт для выяснения роли нагревания был поставлен следующим образом. Ртутная дуга заменялась нихромовой печкой, накал которой регулировался так, чтобы общая тепловая радиация, попадающая на пленку, была той же величины, как и в случае дуги. Эта величина контролировалась термостолбиком, расположен-

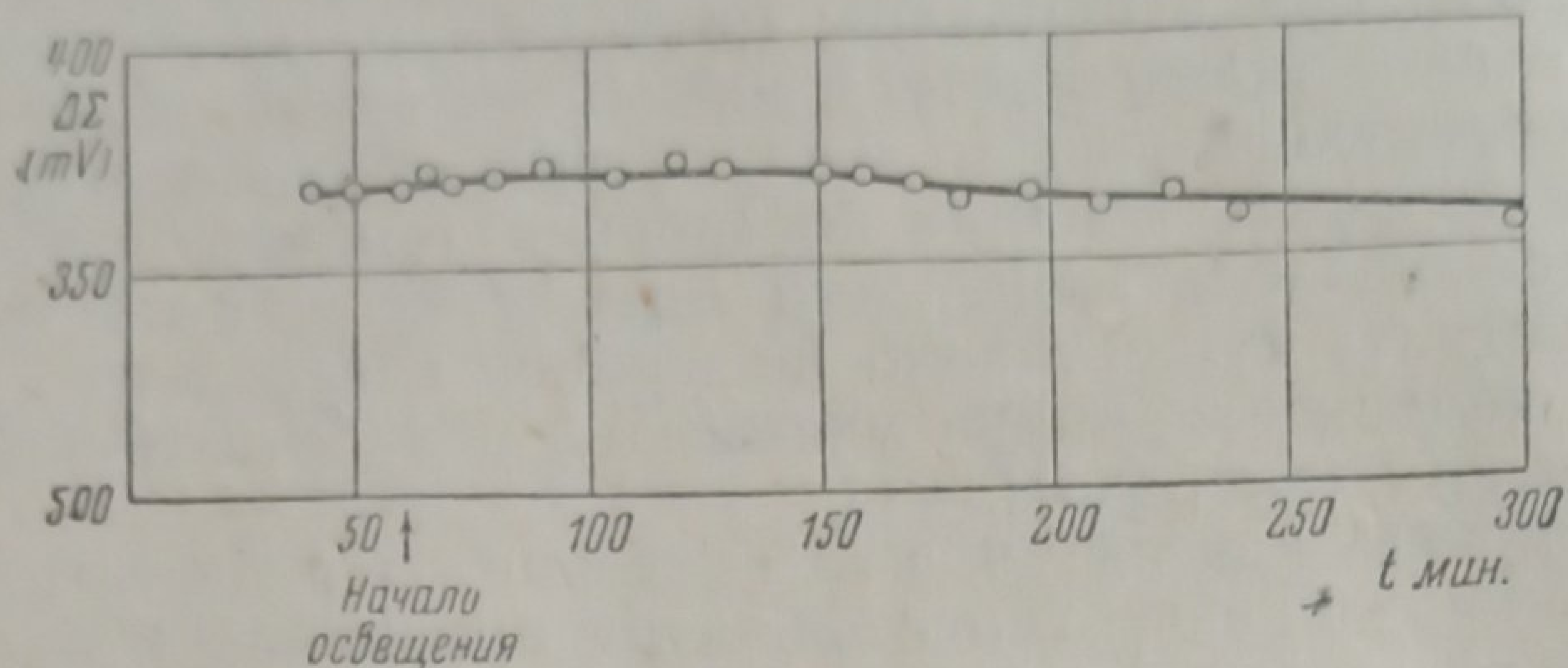


Рис. 8

ном на уровне пленки. При постоянном нагревании в течение нескольких часов, никаких изменений потенциалов пленки не было обнаружено (рис. 8).

Измерения вязкости поверхностного слоя глиаина¹⁾

С целью более полного изучения изменений физических свойств поверхностной пленки глиаина под действием ультрафиолетовых лучей нами были произведены и измерения¹⁾ ее вязкости. При исследовании механических свойств поверхностного слоя глиаина одним из нас было обнаружено²⁾, что поверхностное (линейное) давление падает со временем освещения и по истечении около 5 час. делается равным нулю. Можно было ожидать соответственных изменений и ее вязких свойств.

Метод измерения заключался в наблюдении затухания колебаний стеклянного диска, частично погруженного в жидкость.

На основании изменения амплитуды крутильных колебаний со временем вычислялись экспоненциальные кривые:

$$A = A_0 \cdot e^{-kt} = A_0 \cdot e^{-k \cdot n \cdot T},$$

где A_0 — амплитуда колебания; T — период (2,5 сек.), n — номер колебания. Затухание характеризовалось, как обычно, его логарифмическим декрементом: $\Delta = kT$.

Ниже приведены результаты одного из наших экспериментов, обнаруживших хорошую воспроизводимость результатов.

Для поверхности 0,1N раствора HCl, тщательно очищенной от присутствия поверхностно активных веществ, декремент затухания Δ имеет минимальное значение $\Delta_0 = 0,05$. При нанесении слоя глиаина поверхностной концентрации $C = 2 \cdot 10^{-6}$ г/см² наступает изменение вязкости поверхностного слоя; измерения в этом случае были произведены по завершении процессов образования структуры поверхностной пленки глиаина, т. е. приблизительно через 30 мин. после внесения глиаина на поверхность жидкости. Величина Δ оказалась равной $\Delta_0 = 0,73$, т. е. в 12,5 раза большей. При непре-

¹⁾ В этих измерениях принимал участие также М. И. Сизов.

²⁾ А. Ахматов, Настоящий номер журнала, стр. 1661.

рывает освещении пленки лучами ртутной дуги происходит изменение логарифмического декремента, носящее закономерный характер; оно изображено на рис. 9; в табл. 1 приведен цифровой материал.

На основании экстраполяции приведенной кривой можно сделать заключение, что приблизительно по истечении 5 час. логарифмический декремент делается равным 0,05, т. е. вязкое сопротивление поверхности жидкости принимает исходное значение.

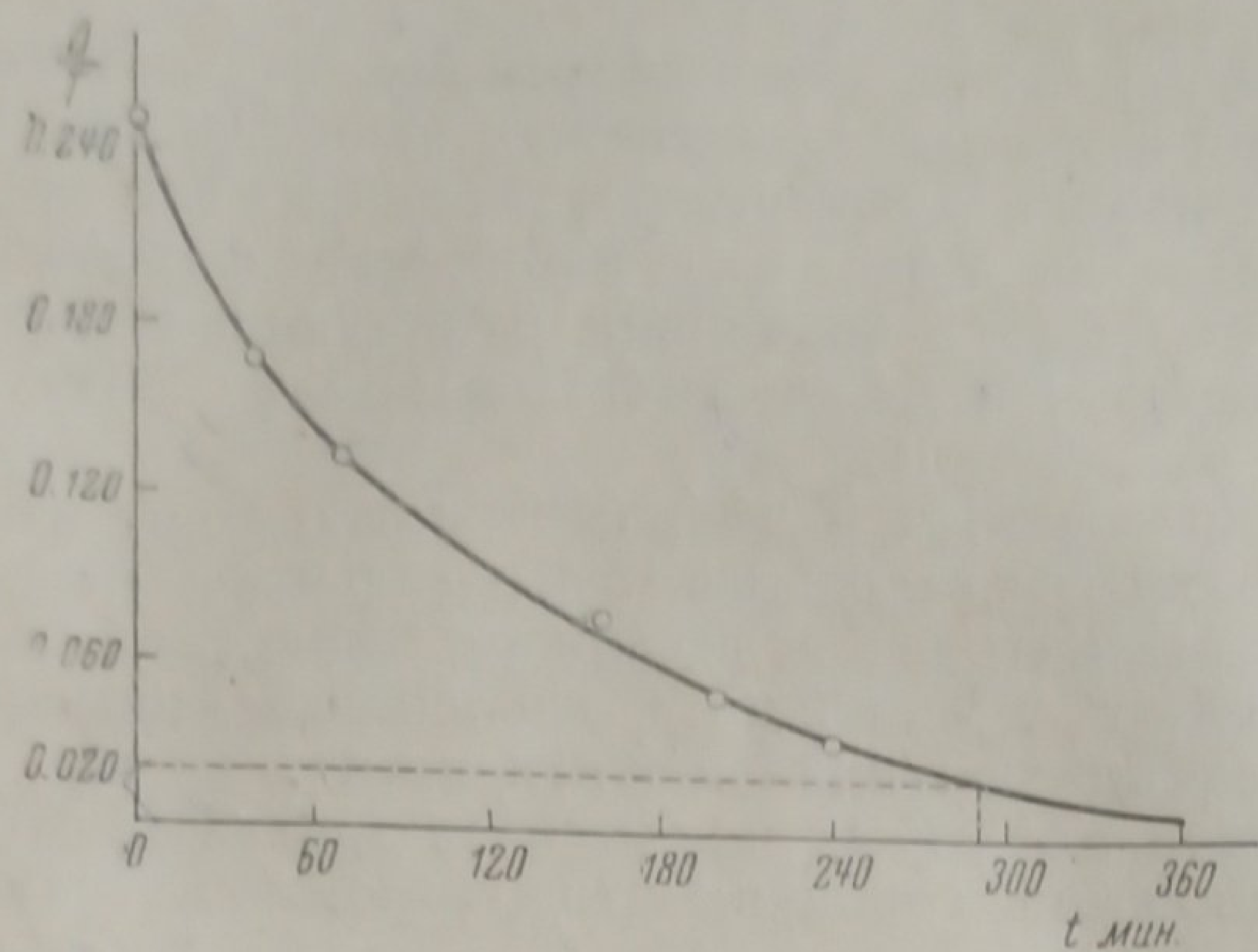


Рис. 9

Таблица 1

$t_{мин}$	Δ
0	0,63
40	0,42
70	0,23
160	0,19
200	0,13
240	0,09
Чистая поверхность	0,05

Контрольные опыты были осуществлены в следующем порядке.
1. В отсутствие ультрафиолетового освещения пленки глиаина и при полном постоянстве t° за время 330 мин. логарифмический декремент в пределах погрешностей наблюдений остается неизменным.

2. Температура подлежащего слоя жидкости повышалась в наших опытах на протяжении горения дуги на $4-5^\circ\text{C}$. Несомненно, что за счет этого нагревания должны были изменяться и вязкие свойства поверхностной пленки глиаина. Естественно было вызвать с помощью фотохимически инактивной тепловой радиации отмеченное нами повышение t° и, произведя измерения затухания колебаний, сравнить результаты с полученными ранее под действием излучения дуги. В одном из таких опытов было сравнено затухание при $13,9^\circ$ и $18,2^\circ\text{C}$. Изменение затухания невелико; оно соответствует изменению логарифмического декремента приблизительно в 1,5 раза.

Таким образом, наблюдаемое нами явление изменения вязкости поверхностного слоя глиаина не может быть объяснено повышением температуры.

Обсуждение результатов

Приведенные выше результаты измерений свидетельствуют о несомненном наличии фотохимического разрушения ориентированного слоя глиаина на поверхности раствора. Опыты с трикрезилфосфатным фильтром позволяют заключить, что фотохимически активным при этом является свет длины волны $\lambda < 2800 \text{ \AA}$.

Действительно¹⁾, двухмерное давление падает со временем освещения и по истечении приблизительно 4 час. делается практически равным нулю. Изложенные выше результаты измерений поверхностной вязкости также приводят к заключению, что по истечении 4-5 час. величина вязкости возвращается к своему нормальному

¹⁾ См. А. А х м а т о в, Настоящий номер журнала, стр. 1661.

значению, характеризующему раствор, поверхность которого свободна от полурасстворенных веществ. Эти результаты с достаточной ясностью указывают на то, что концентрация «плавающих» молекул на поверхности жидкости делается практически равной нулю; поверхностно растворенные молекулы ко времени t разрушены; разность поверхностных натяжений:

$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 = 0.$$

Однако, $\sigma_1 = \sigma_2$ не делается равным поверхностному натяжению раствора (σ), свободного от поверхностно активных веществ; такое заключение вытекает как из непосредственного измерения его поверхностного натяжения, так и из того, что изменение его потенциала ($\Delta\Sigma_t$) для времени t имеет значение, отличающееся от величины $\Delta\Sigma_0$ для чистой поверхности жидкости (рН=1; $\Delta\Sigma_t \cong 235$ мВ; рН=13, $\Delta\Sigma_t \cong 78$ мВ).

Таким образом, следует признать, что появляются поверхностно активные, объемно растворимые, полярные продукты распада, накопление которых в поверхностном слое по обе стороны поплавок приводит к линейному давлению, равному нулю, и значениям скачка потенциала, приведенным выше.

Обращаясь теперь к кривой $\Delta\Sigma = F(t)$, приходится признать, что она является выражением сложной совокупности процессов, текущих на поверхности.

Величины электрических моментов молекул поверхностного слоя, рассчитанные из уравнения Гельмгольца, оказались, как известно, много меньше полученных из опыта. Для объяснения этого расхождения высказывались различные предположения; так, Гюйо⁷ говорил о полимеризации молекул; А. Фрумкин⁸ предполагал притяжение ионов Н⁺ и отталкивание анионов, что должно было привести к смещению положения нуля для разности потенциалов¹⁾; Шульман и Райдил⁹ предложили уравнение, содержащее член, не зависящий от рН и поверхностной концентрации молекул. Эти работы, даже для случая относительно простых молекул, например, жирных кислот, не разъяснили, однако, вопроса до конца. В случае поверхностного слоя протеина отношения, конечно, еще более осложняются.

Ввиду того, однако, что полярные группы поверхностной структуры глиаина, определяющие скачок потенциала, в своей значительной части относятся к категории радикалов (например, СООН), влияния которых на физико-химические свойства тонких слоев простых органических соединений достаточно изучены, надо думать, что соответственные функциональные связи скачка потенциала в обоих случаях остаются по крайней мере качественно близкими.

Частичной иллюстрацией этой мысли могут являться весьма близкие изменения фазового потенциала при изменении [Н⁺] в подлежащей слою жидкости. Так, для стеариновой кислоты Дервишияном¹⁰ были установлены величины скачка потенциала для кислой среды ($\omega = 19,2 \text{ \AA}^2$; $\Delta\Sigma = 0,405 \text{ V}$) значительно большие, чем для щелочной ($\omega_1 = 20,0 \text{ \AA}^2$; $\Delta\Sigma_1 = 0,160 \text{ V}$) $\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Sigma_1} = 2,53$. Для глиаина, как это вытекает из наших наблюдений, это отношение $\left(\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Sigma_1}\right)$ близко к 3; из измерений Райдила¹¹ для глиаина $\frac{\Delta\Sigma}{\Delta\Sigma_1} = \frac{0,42}{0,22} = 1,91 (C = 3,10^{-7} \text{ г/см}^2)$.

¹⁾ Согласно Фрумкину хлор-ион в водных растворах HCl, адсорбируясь на поверхности, заряжает ее отрицательно. С этой точки зрения наблюдаемое нами увеличение $\Delta\Sigma$ на кислом субстрате можно объяснить поворотом водородного иона карбоксила (Адам и Гардинг) в β -положение, соответствующее большему значению эффективной величины дипольного момента (Фрумкин и Панкратов⁸).

Таким образом, можно предполагать наличие трех факторов, изменяющих величину $\Delta\Sigma$ поверхностного слоя глиадина. Это, во-первых, смещения и деформации диполей под действием кохезионных сил — в состоянии уплотнения слоя и соответственные негативные процессы, сопровождающие переход к меньшим концентрациям; во-вторых, диссоциация полярных групп, зависящая от $[H^+]$, и, наконец, влияние природы ионов, присутствующих в подлежащем слою растворе.

Изученный нами и описанный выше процесс является, однако, еще более сложным. В него входят фотохимическая реакция в поверхностном слое и явления ионизации и диффузии продуктов распада. Весьма вероятно, что в результате распада поверхностной структуры глиадина освобождаются полярные группы, несущие значительный дипольный момент (например, $COOH$), за счет которых скачок потенциала должен расти. Ввиду, однако, вероятной растворимости продуктов распада величина потенциала одновременно должна падать. Результат этих двух встречных процессов должен определяться, как кинетикой фотохимической реакции на поверхности, так и скоростью диффузии. Мы можем, следовательно, считать, что изучаемый нами процесс в первую очередь определяется: кинетикой фотохимического распада поверхностной пленки глиадина $\Delta\Sigma = f(t)$ и кинетикой образования поверхностного слоя растворимых продуктов распада $\Delta\Sigma = f_1(t)$. Если бы фотохимическая реакция на поверхности протекала вплоть до образования конечных фотохимически неактивных продуктов мгновенно, то течение второго процесса было бы определено почти целиком кинетикой диффузии и ионизации.

Разделение этих процессов, как результат дальнейшего анализа полученных кривых, нам кажется возможным на основе дополнительных измерений, специально с этой целью поставленных. Возможно, однако, наметить качественную схему такого разделения, сделав некоторые, в силу необходимости предварительные допущения.

Примем:

$$F(t) = f(t) + f_1(t). \quad (1)$$

Это уравнение по сути дела означало бы лишь то, что мы стремимся различать дипольные моменты молекул по происхождению, т. е. дипольные моменты плавающей структуры глиадина от дипольных моментов растворимых осколков этой структуры.

К числу параметров состояния тонкой пленки глиадина мы имеем все основания отнести и изменения фазового потенциала. Тогда из изотермы состояния слоя:

$$p = \varphi(C) \quad (2)$$

(линейное давление, как функция поверхностной концентрации), изотермы фазового потенциала:

$$\Delta\Sigma = \psi(C) \quad (3)$$

и зависимости

$$p = \Phi(t) \quad (4)$$

(где t — время освещения) может быть найдена $\Delta\Sigma = f(t)$, а, следовательно, и $\Delta\Sigma_1 = f_1(t)$. Такое заключение основывается, во-первых, на допущении для данной температуры и поверхностной плотности глиадина (C) определенных характеристических значений двухмерного давления (p) и скачка потенциала ($\Delta\Sigma$) и во-вторых, на допущении того, что величина линейного давления при уменьшении ее со временем освещения обусловлена наличным остатком глиадина, еще не подвергшимся значительным фотохимическим превращениям. Отношений, близких к вышеизложенным, следует ожидать, очевидно, лишь при условии хорошей растворимости продуктов распада, т. е. для щелочной реакции, подлежащей слою среды. Все перечисленные выше зависимости (1), (2), (3) и (4) должны быть получены в тождественных условиях наблюдения для одного и того же препарата глиадина.

Величина $\Delta\Sigma$ показывает кратковременный рост ($t \approx 40$ мин.), сменяющийся вслед затем монотонным падением (рис. 5). Это явление, едва заметное для щелочной среды ($\text{pH} = 13$), для кислой среды ($\text{pH} = 1$) выражено совершенно ясно — прирост потенциала достигает почти 50 mV. В этом случае, следовательно, ход кривой осложняется появлением максимума.

Как известно, среди продуктов распада глиаина на долю двух основных кислот (оксиглутаминовая — 43,66%, аспарагиновая — 17,60%, глутаминовая — 9,72%) приходится более 70%. Все эти аминокислоты легко растворимы в воде. Весьма вероятно, что фотохимические превращения в поверхностной пленке глиаина¹² сводятся к разрушению связи —NH—CO— и образованию в конечном итоге упомянутых выше двухосновных аминокислот. Это последнее обстоятельство эквивалентно, таким образом, как мы уже упоминали выше, появлению (ориентации) полярных групп, обладающих значительным дипольным моментом.

Естественно предположить, что при действии ультрафиолетовой радиации на поверхностную сетчатую структуру глиаина возникают полипептидные цепи различной длины. Средний статистический результат в такого рода процессе, надо думать, определяется плотностью энергии излучения у поверхности. При малом числе квантов, получаемых в единицу времени единицей поверхности, вероятность непосредственного появления низкомолекулярных продуктов распада мала; реакция должна течь медленно и может быть представлена рядом ступеней, соответствующих переходу от весьма длинных полипептидных цепей к более коротким, уходящим вслед за тем за пределы досягаемости ультрафиолетовых квантов.

При большой интенсивности света вероятность нарушения близких или даже соседних связей NH—CO делается значительной и, таким образом, появление наряду с высокомолекулярными продуктами распада в качестве первоначальных продуктов и низкомолекулярных соединений делается весьма вероятным.

При отсутствии растворимости у таких продуктов следовало бы ожидать прогрессивного увеличения скачка потенциала со временем, идущего с большей скоростью на кислой среде¹⁾. При наличии растворимости в воде упомянутых продуктов распада, ход кривой $\Delta\Sigma = F(t)$ должен определяться отношением скоростей фотохимической реакции и диффузии.

Если, например, абсолютная величина электрического момента молекулы на щелочной «подкладке» относительно невелика, а скорость растворения в этих условиях значительно больше скорости фотохимической реакции, то по ходу процесса нельзя ожидать увеличения потенциала: образующиеся продукты распада с малыми моментами немедленно покидают поверхность — изменение $\Delta\Sigma$ будет определено остаточной концентрацией исходного продукта и должно выражаться прогрессивным падением потенциала с заключительным асимптотическим ходом кривой.

Если же величина электрического момента вновь образованной молекулы (радикала) относительно велика (например, на кислой подкладке), а скорость растворения меньше скорости фотохимической реакции, то число полярных групп на единице поверхности должно увеличиваться со временем и, следовательно, величина $\Delta\Sigma$ — расти. Это увеличение $\Delta\Sigma$, однако, должно иметь место лишь до того момента пока скорости фотохимической реакции и растворения

¹⁾ Небезынтересно было бы исследование фотохимического распада протеинов в подобных условиях отсутствия или затруднения растворимости продуктов распада. С этой целью может быть удастся использовать метод Лангмюра получения монослоев протеинов на твердой поверхности.

не сделаются равными, вслед за этим следует, очевидно, ожидать падения кривой. Положение максимума $\Delta\Sigma$ в наших опытах ($\text{pH} = 1$; рис. 2) соответствует времени $t \approx 30$ мин. С этой точки зрения на кислой среде ($\text{pH} = 1$) через ~ 30 мин. скорости упомянутых двух процессов делаются равными друг другу. При уменьшении $[\text{H}^+]$ уменьшается как время достижения максимума потенциала (T), так и его величина ($\Delta\Sigma_{\text{max}} - \Delta\Sigma_0$); в табл. 2 приведен соответствующий цифровой материал.

Кроме того заслуживает быть отмеченным, что для промежуточных значений pH величина $\frac{d\Sigma}{dt}$ остается близкой к нулю на протяжении значительного времени, что соответствует более медленному ходу процесса в целом.

Полученные нами кривые изменения потенциала при облучении глиаина на кислом субстрате дают более быстрый ход реакции по сравнению с аналогичными кривыми Райдила и Митчелла. С другой стороны, кривые, полученные нами на фосфатных буферах, при $\text{pH} = 6-7$ почти в точности совпадают с кривыми Райдила и Митчелла, полученными ими на $0,01 N$ серной кислоте. Райдил и Митчелл наблюдали неожиданно быстрые реакции при облучении глиаина светом $\lambda = 2980-3030 \text{ \AA}$ и показали, что скорость реакции в этом случае может быть уменьшена до нормальной величины прибавлением к субстрату избытка KCN. Большие скорости реакции в этой области длин волн, по мнению Райдила и Митчелла, обусловлены сенсibiliзирующим действием следов металлических ионов в растворе, которое может быть элиминировано прибавлением цианидов к субстрату. Следует отметить, однако, что KCN может оказывать тормозящее действие на реакцию, если, как предполагают и сами авторы, окислительные процессы играют существенную роль в фотораспаде глиаина.

Выяснение вопроса о каталитическом действии металлических ионов входит в план нашей дальнейшей работы.

Выводы

Получены и подтверждены рядом контрольных опытов кривые изменения межфазного потенциала тонкого («мономолекулярного») слоя глиаина (полученного при самопроизвольном растекании крупинки вещества по поверхности растворов) в зависимости от времени освещения ультрафиолетовым светом длины волны $\lambda < 2800 \text{ \AA}$.

Изучено влияние $[\text{H}^+]$ в интервале концентраций $\text{pH} = 1-13$.

Исследованы затухания крутильных колебаний механической системы, обусловленные вязким сопротивлением поверхностного слоя глиаина, а также процесс изменения указанного затухания со временем освещения слоя.

В результате упомянутых измерений обнаружено фотохимическое разрушение поверхностного слоя глиаина, сопровождаемое появлением поверхностно активных, полярных, растворимых продуктов распада.

Высказаны соображения о возможном механизме наблюдаемого эффекта изменения потенциала.

Таблица 2

pH	$T_{\text{мин}}$	$\Delta\Sigma_{\text{max}} - \Delta\Sigma_0$ (mV)
1,00	25	54
6,85	20	43
7,10	30	35
8,00	20	34
9,20	10	19
13,00	6	8

Москва
ВИЭМ

Физико-химическая лаборатория
Отдел фотобиологии

Поступило в редакцию
26 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Hughes a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 140, 253, 1933; Fosbinder a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 143, 61, 1933; Schulmann a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 130, 259, 1931; Biochem. J., 27, 1581, 1933; Gee a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 153, 116, 1935.
 2. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 109, 34, 1924.
 3. Guyot, Thèses, № 1821, Paris, 1924.
 4. Hughes a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 137, 62, 1932.
 5. Rideal a. Mitchell, Proc. Roy. Soc., A 159, № 897, 1937.
 6. E. K. Rideal, Koll. Z., 61, 218, 1932.
 7. J. Guyot, Ann. d. phys., 2, 618, 1924.
 8. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 109, 34, 1924; А. И. Панкратов, Журнал физич. химии, 12, 541, 1938; А. Фрумкин и А. Панкратов, там же, 12, 550, 1938.
 9. Schulmann a. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 130, 259, 1921.
 10. D. G. Derwichian, Thèses prés. à la fac. d. sc. de Univ. d. Paris, 104, 1936.
 11. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 137, 62, 1932.
 12. Rideal a. Mitchell, loc. cit.
-

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ ПРИ НИЗКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ. I

М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский, И. Г. Гурвич

Растворимость водорода в жидком азоте при температурах 79,0—109,0°K и давлениях до 190 атм

Растворимость газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях принадлежит к числу мало исследованных областей термодинамики. Это обусловлено значительной сложностью экспериментального осуществления таких исследований. Указанное обстоятельство привело к тому, что мы ныне не располагаем разработанной и проверенной теорией растворимости газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях.

Настоящая работа представляет собой начало систематического исследования рассматриваемой термодинамической области. В дальнейшем намечается исследование систем: метан—водород, гелий—азот, гелий—метан и др.

Исследование упомянутых систем представляет значительный практический и теоретический интерес: знание равновесных состояний бинарных и тройных смесей позволяет дать обоснованное техническое решение вопроса о методах их наиболее эффективного разделения. Наряду с этим накопление экспериментальных данных необходимо для теоретической разработки вопроса о растворимости газов в жидкостях с большой и малой упругостью пара.

Теоретическая часть

До недавнего времени существовали сомнения в возможности теоретической разработки вопроса о растворимости газов в жидкостях при высоких давлениях¹. Это объяснялось тем, что получаемые при этом экспериментальные данные плохо выражались уравнением:

$$f_2 = k \cdot N_2, \quad (1)$$

где N_2 и f_2 — молярная доля и летучесть растворенного газа; k — коэффициент Генри.

Кричевский и Казарновский² показали, что уравнение (1) неприменимо при высоких давлениях, а должно быть (при малой растворимости газа и невысокой упругости пара растворителя) заменено уравнением:

$$\lg \frac{f}{N_2} = \lg k + \frac{\bar{v}_2}{2,303 RT} \cdot p, \quad (2)$$

где \bar{v}_2 — парциальный молярный объем растворенного газа; p — общее давление.

Если упругость пара растворителя настолько велика, что нельзя пренебречь по сравнению с общим давлением, то³

$$\lg \frac{f_2'}{N_2} = \lg k + \frac{\bar{v}_2(p - p_1^0)}{2,303 RT}, \quad (3)$$

где f_2' — летучесть газа в газовой фазе; p_1^0 — упругость насыщенного пара чистого растворителя.

В случаях, когда в газовой фазе содержание газа сильно преобладает над содержанием пара растворителя, f_2' может быть вычислена по правилу Льюиса — Рендалля⁴:

$$f_2' = f_2^0 \cdot N_2', \quad (4)$$

где f_2^0 — летучесть чистого газа при давлении p , N_2' — молярная доля газа в паровой фазе.

С повышением давления отклонения от правила Льюиса — Рендалля становятся все более заметными⁵. Применение теории регулярных растворов Гильдебранда⁶ для газовых смесей приводит к уравнению⁷

$$p = p_1^0 \cdot N_1 + p_2^0 \cdot N_2 + f(v, N_2), \quad (5)$$

где общее давление p и давления чистых компонентов p_1^0 и p_2^0 взяты при одном и том же молярном объеме v .

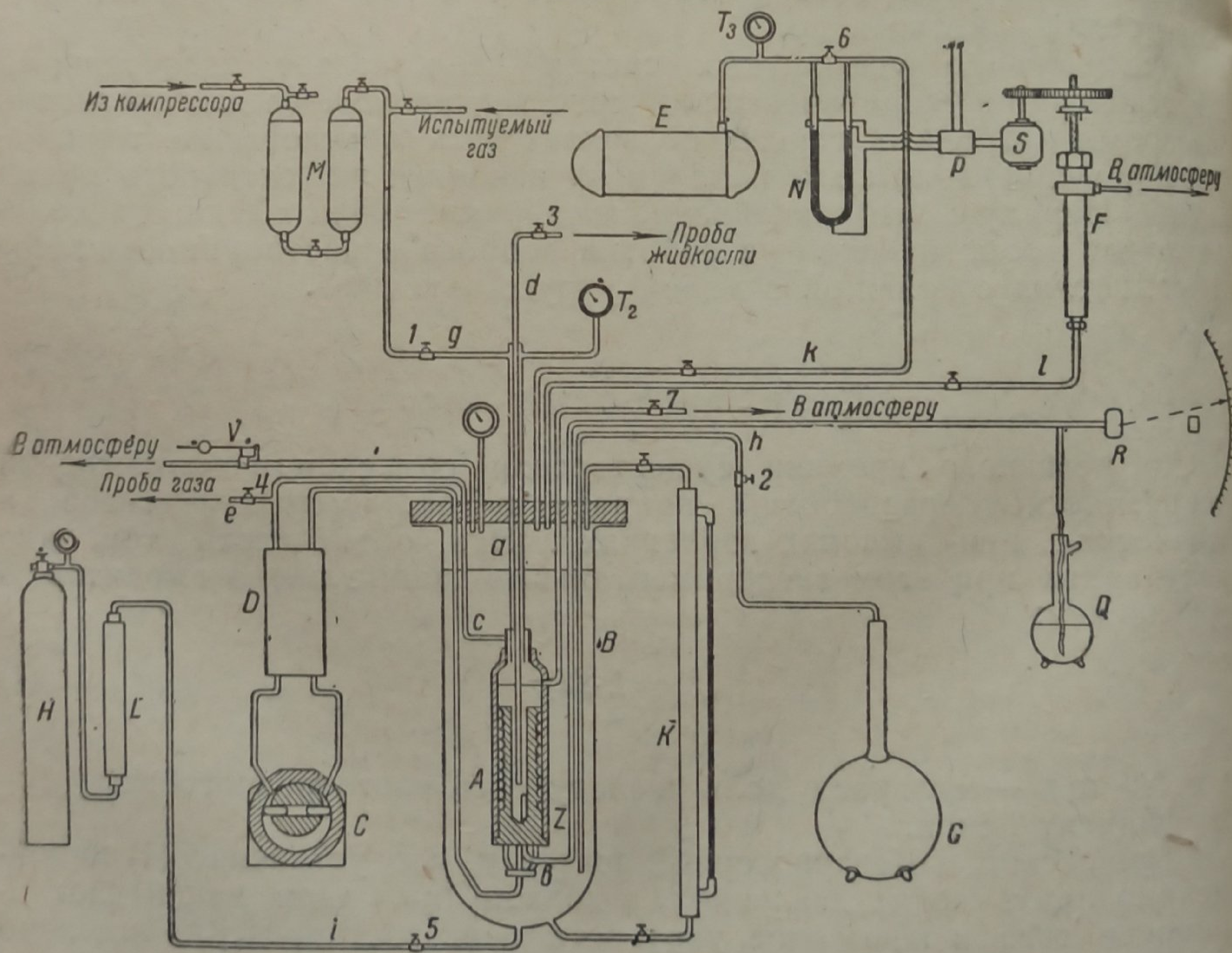


Рис. 1

Кричевский и Казарновский⁸ предположили, что

$$f(v, N_2) = a \cdot V_1 \cdot N_2 (p_1^0 - p_2^0).$$

Тогда

$$p = p_1^0 \cdot N_1 + p_2^0 \cdot N_2 + a N_1 N_2 (p_1^0 - p_2^0). \quad (6)$$

Ими предложены следующие уравнения для вычисления летучестей компонентов газовых смесей, подчиняющихся уравнению (6):

$$RT \ln \frac{f_1}{f_1^0 N_1} = N_2^2 a RT \ln \frac{f_2^0}{f_1^0} + N_2 [1 + a(N_2 - N_1)] (p_2^0 - p_1^0) v, \quad (7a)$$

$$RT \ln \frac{f_2}{f_2^0 N_2} = N_1^2 a RT \ln \frac{f_1^0}{f_2^0} + N_1 [1 + a(N_2 - N_1)] (p_1^0 - p_2^0) v, \quad (7b)$$

где все величины взяты при равных молярных объемах.

Применимость уравнения (2) подтвердилась на примере растворимости азота и водорода в воде при температурах 0—100°С и давлениях до 1000 атм^{1,9}. Уравнение (3) проверено на данных о растворимости водорода, окиси углерода и их смесей в метаноле³ при температурах до 140°С и давлениях до 250—300 атм. Применимость приближенного уравнения (6) подтвердилась на экспериментальных данных для смесей аргон—этилен и кислород—этилен¹⁰, азот—метан¹¹ и азот—водород при 0°С и давлениях до 1000 атм¹², а также при температурах от -70 до +300°С и давлениях до 1000 атм¹³.

Следует, однако, отметить, что все описанные расчеты производились по данным опытов, при которых растворимость газа в жидкости и молярная доля пара растворителя в газовой фазе были невелики. Такой случай следует признать теоретически наиболее простым.

В настоящей работе мы имели дело с концентрациями газа в жидкости, зачастую превышающими 40—50%, и таким же содержанием пара растворителя в паровой фазе.

Наши сведения о растворимости водорода в азоте ограничиваются данными Вершойля¹⁴, исследовавшего равновесие азот—водород при температурах 63,13—83,13°К и давлениях до 225 атм.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика

Нами применялся циркуляционный метод, при котором установление равновесия жидкость—пар облегчается продуванием пара через жидкую фазу. Этот метод, разработанный Инглисом¹⁵ и усовершенствованный Доджем и Дэнбаром¹⁶, является наилучшим, ибо он обеспечивает быстрое установление равновесия и относительно малое изменение давления при отборе проб.

Следует отметить, что предельное давление, с которым оперировали Додж и Дэнбар¹⁶, не превышало 30 атм. Осуществление циркуляционного метода при более высоких давлениях для исследования равновесных систем до сих пор в литературе не представлено. Работа Вершойля¹⁴ осуществлена статическим методом, который неизбежно связан с погрешностями, обусловленными смещением равновесия при отборе проб. В настоящей работе применен циркуляционный насос, усовершенствованный для проведения исследований при давлениях 400—600 атм.

Схема установки представлена на рис. 1. Основные части установки — камера равновесия А (рис. 2), криостат В и циркуляционный насос С (рис. 3). Камера равновесия, помещенная в криостате В, представляет собой бронзовый цилиндр, в который ввинчена трубка высокого давления а. Внизу цилиндрическая часть камеры имеет резьбу, в которую ввинчивается полый стержень U. По образующей этого стержня нанесена крупная трехзаходная резьба. Стержень с резьбой плотно входит внутрь камеры.

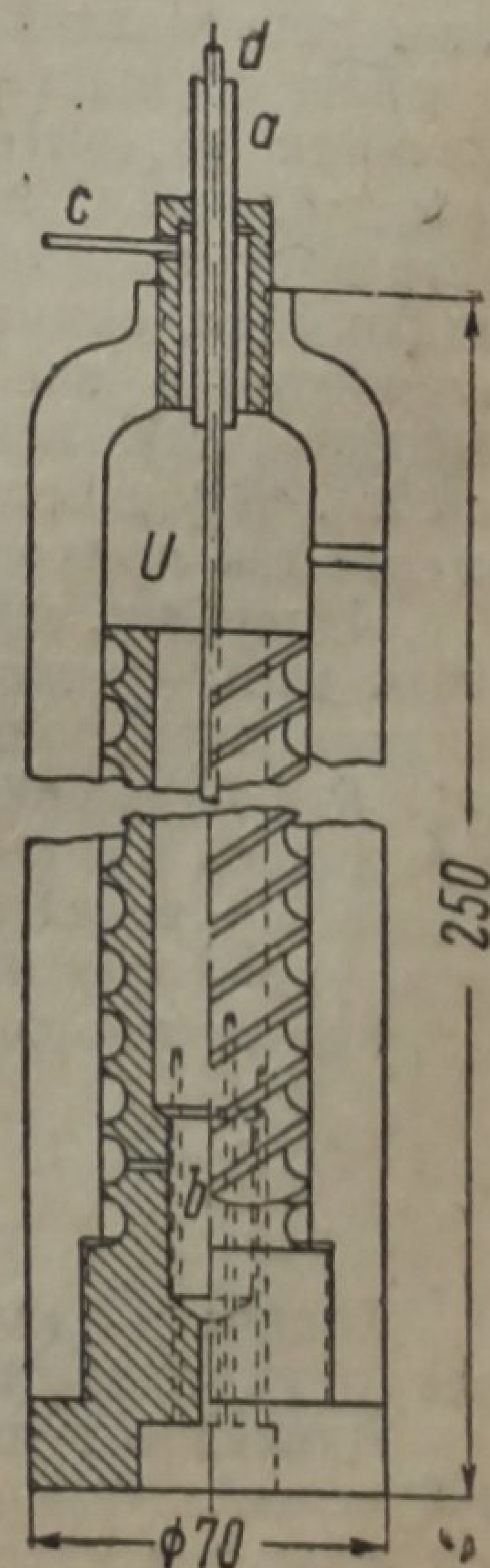


Рис. 2

Для быстрого и уверенного установления равновесия должна быть обеспечена интенсивная циркуляция жидкости внутри камеры. Это достигается тем, что к каждому заходу резьбы подведена трубка b от циркуляционного насоса для подачи пара, а ниже места ввода пара просверлено большое отверстие, соединяющее канал резьбы с полый частью стержня. Таким образом, пузырек пара, попадающий в канал резьбы через трубку b выше этого отверстия, движется вверх по резьбе и является как бы поршнем, выталкивающим расположенную выше жидкость и засасывающую жидкость сверху камеры. Во внутреннее пространство стержня U введена трубка Z для термодпары.

В центре трубки высокого давления a находится трубка d для отбора жидкой фазы; в кольцевое пространство введена трубка g для наполнения камеры равновесия и трубка к образцовому манометру T_2 . Кроме того камера равновесия снабжена трубкой f с контрольным вентилям 7 для установления требуемого уровня жидкости в камере и трубкой c , отводящей пар к циркуляционному насосу.

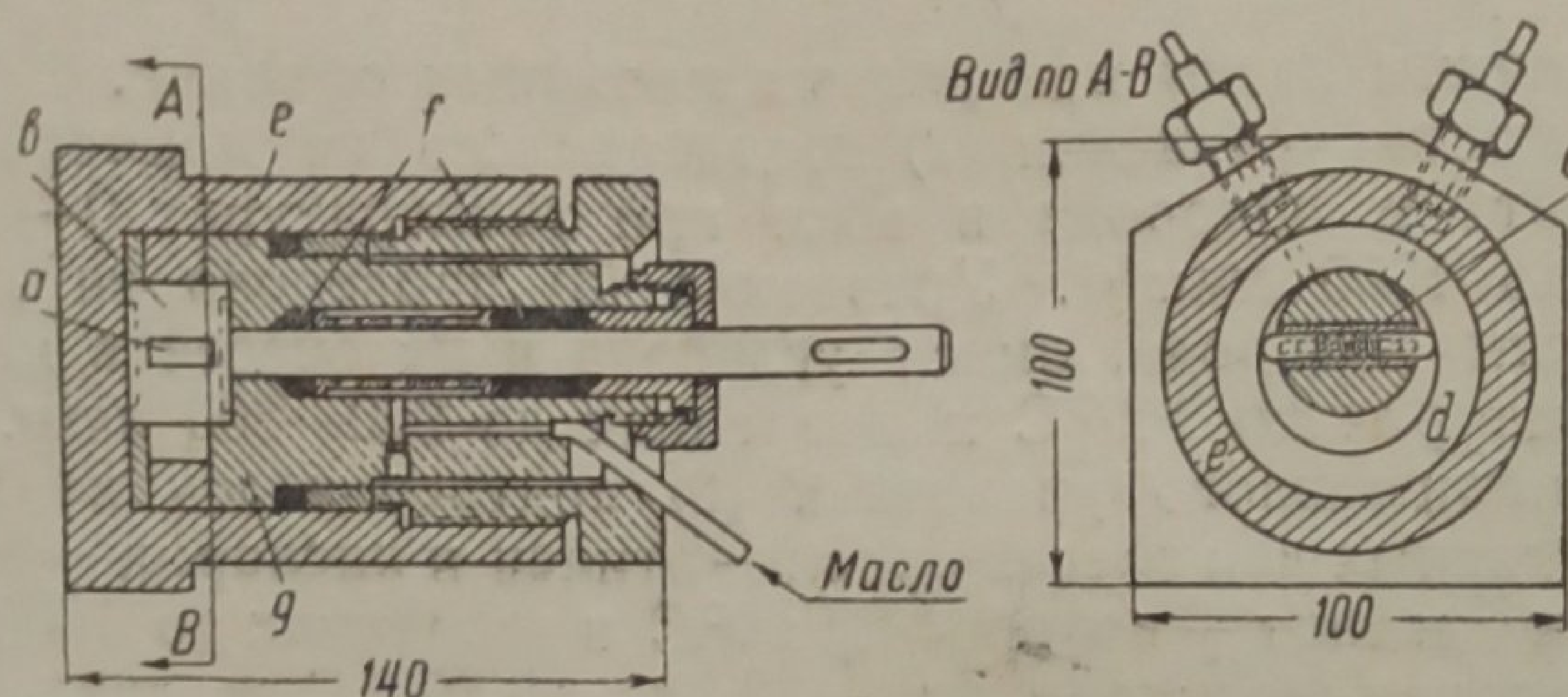


Рис. 3

Криостат объемом 4,5 л сделан из латуни и помещен в большой деревянный ящик, заполненный стеклянной ватой. Снизу в криостат введены трубка i к баллону H для перемешивания жидкости в криостате и трубка к указателю уровня K .

Сверху в криостат введены трубка k к дифференциальному ртутному манометру N и буферному баллону E и трубка l к плунжерному вентилю F ; кроме того, криостат соединен с манометром T_1 , предохранительным клапаном V и указателем уровня K .

Циркуляционный насос, показанный на рис. 3, устроен следующим образом: эксцентрично посаженный поршень a , несущий лопатки b с пружинами c , вращается внутри чугунного кольца d . При вращении насоса плотно прилегающие к окружающим стенкам лопатки образуют два пространства, в одном из которых происходит всасывание, а в другом — сжатие газа, благодаря чему и осуществляется циркуляция его. Весь механизм насоса помещен в толстостенный стальной кожух e . Вращение поршня осуществляется при помощи валика, выведенного наружу через сальник f . Сальник состоит из двух частей, в промежуток между которыми подается масло под давлением, немного превышающим давление в камере насоса. Это полностью устраняет возможность утечки газа. На валике установлен упорный шариковый подшипник, снимающий осевые силы с тела пробки g , благодаря чему устраняется возможность заклинивания в ней поршня при высоких давлениях. Смазка насоса производится небольшим количеством цилиндрического масла, заливаемым внутрь насоса. Производительность насоса — 2000 см³/мин при 80—100 об/мин. После насоса газ проходит через маслоотделитель D .

Измерение температуры в камере равновесия производится с помощью термодпары медь — константан, причем второе место спая помещено в дьюар Q с чистым жидким кислородом (99,9%). Термоток регистрируется зеркальным гальванометром R с большой чувствительностью к напряжению. Градуировка термодпары производилась по упругости пара чистого кислорода. Для этого в камере равновесия конденсировался кислород, и с помощью большого ртутного манометра определялась упругость пара его при различных температурах.

Расчет произведен по формуле ¹⁷:

$$T = \frac{366,523}{4,06295 - \lg p_{O_2}}$$

Точность измерения температуры составляет 0,05—0,07°. При отчетах температур учитывается влияние изменения атмосферного давления на нулевую точку.

Давление в камере равновесия измеряется образцовыми манометрами на 50 и 300 кг/см². Точность отчета давлений в интервале до 50 атм составляет около 0,2 атм, а в интервале 50—300 атм — 1,0 атм.

Отбор проб жидкости из камеры равновесия производится через трубку d с вентилям 3. Пробы пара отбираются из трубки e с вентилям 4 по пути к цирку-

ляционному насосу. Отбирается по 200—300 см³ газа в специальные бюретки, наполненные глицерином. Анализ проб осуществляется на газовых весах системы Штока и Реттера¹⁸. Точность анализа — 0,1%.

Постоянство давления в криостате, а, следовательно, и температуры, поддерживается с помощью буферной системы, описанной в работе Доджа и Дэибара¹⁶. Криостат соединен с буферным баллоном *E*. При достижении нужного давления, контролируемого манометрами *T*₁ и *T*₃, клапан *b* закрывается, и постоянство давления регулируется дифференциальным манометром *N*, к контактам которого присоединено телефонное реле *P*, приводящее в движение плунжерный клапан *F* с помощью мотора *S*.

Определение равновесных состояний водород—азот производилось следующим образом:

Криостат наполнялся доверху жидким азотом или кислородом из дьюара *G* через трубку *h*. Затем в камере равновесия конденсировался азот (0,2% O₂) из баллона через трубку *g*. Избыток жидкости сливался через трубку *f* открытием вентиля *7*. После этого закрывался клапан *V*, и в криостат пропускался ток азота (или соответственно кислорода) из баллона *H* через осушитель *L*. При достижении нужного давления в криостате клапан *b* закрывался, и давление в криостате поддерживалось постоянным. После того как в камере равновесия устанавливалась постоянная температура, контролируемая зеркальным гальванометром *R*, начиналась подача в нее водорода (0,1% O₂) из баллона, и включался циркуляционный насос.

После достижения известного давления в камере равновесия, подача водорода прекращалась. Благодаря растворению газа, начинался спад давления до определенной величины. Опыт показал, что для достижения равновесия вполне достаточно 10-минутной циркуляции. Затем производился отбор проб жидкой и газовой фаз и осуществлялось дальнейшее повышение давления в камере равновесия подачей в нее водорода. Для достижения давлений выше 150 атм водород вначале подавался в пережимные баллоны *M*, наполненные глицерином, и там компримировался давлением от компрессора, после чего уже поступал в камеру равновесия.

Результаты определений

Ниже приводим полученные экспериментальные данные для изотерм бинарной смеси азот—водород при 79,0; 86,1; 95,4 и 109° К (табл. 1, 2, 3, 4).

Таблица 1
Водород — азот при 79,0° К

Температура °К	Давление кг/см ²	Жидкость % H ₂	Пар % H ₂
79,0	1,2	0,0	0,0
79,0	18,9	4,2	91,0
79,0	34,4	6,9	—
79,0	53	10,7	93,6
79,0	69	15,8	92,2
79,0	81	17,3	91,3
79,0	98	19,9	91,5
79,0	103	21,3	90,2
79,0	111	22,4	88,9
78,95	124	26,6	—
78,9	126	27,1	—
79,0	148	33,7	82,0
79,0	158	36,4	80,5
79,0	181	45,7	69,7

Таблица 4
Водород — азот при 109,0° К

Температура °К	Давление кг/см ²	Жидкость % H ₂	Пар % H ₂
109,0	13,3	0,0	0,0
109,0	19,6	1,8	20,7
109,0	35,0	—	42,3
109,0	46,4	10,3	48,9
108,95	59	15,6	50,0
9,05	80	28,4	45,7

Таблица 2
Водород — азот при 86,1° К

Температура °К	Давление кг/см ²	Жидкость % H ₂	Пар % H ₂
86,1	2,5	0,0	0,0
86,1	24,1	5,2	83,0
86,1	45,0	9,8	86,5
86,0	69	16,0	—
86,1	80	—	87,0
86,05	106	25,5	84,1
86,05	113	26,9	—
86,1	126	33,7	80,1
86,1	134	37,5	77,0
86,1	141	43,0	56,6

Таблица 3
Водород — азот при 95,4° К

Температура °К	Давление кг/см ²	Жидкость % H ₂	Пар % H ₂
95,4	5,5	0,0	0,0
95,35	13,5	2,7	51,6
95,35	25,7	4,2	69,2
95,4	43,8	10,2	73,0
95,4	63	16,2	73,3
95,45	79	22,1	72,7
95,35	94	27,7	72,2
95,4	113	39,4	69,1
95,35	119	41,7	63,5
95,35	120	43,2	7,3

Полученные результаты показаны на рис. 4, 5, 6 и 7.
Следует отметить, что наши данные при температурах 79,0 и 86,1°К довольно хорошо совпадают с результатами определений Вершойля.

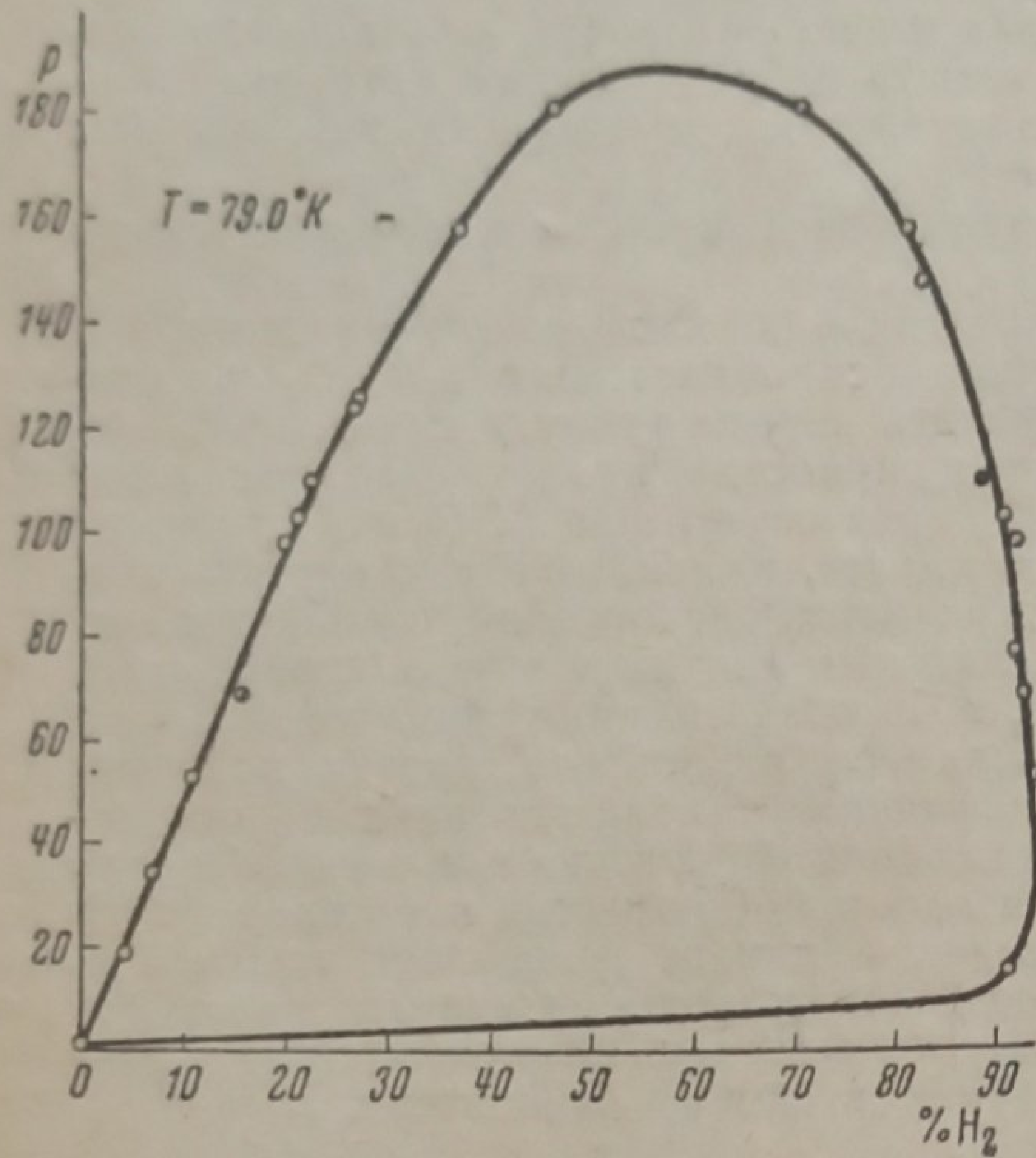


Рис. 4

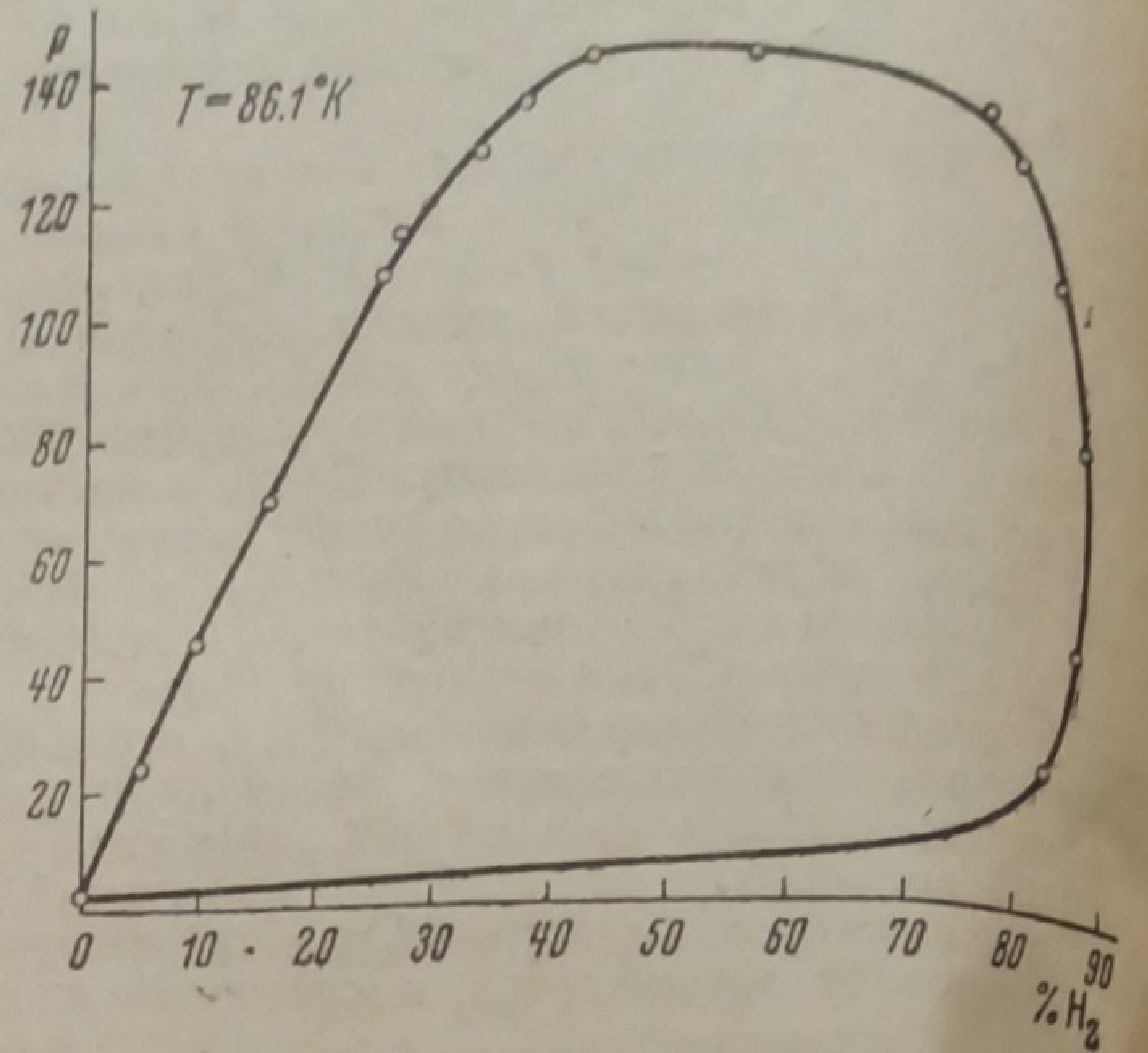


Рис. 5

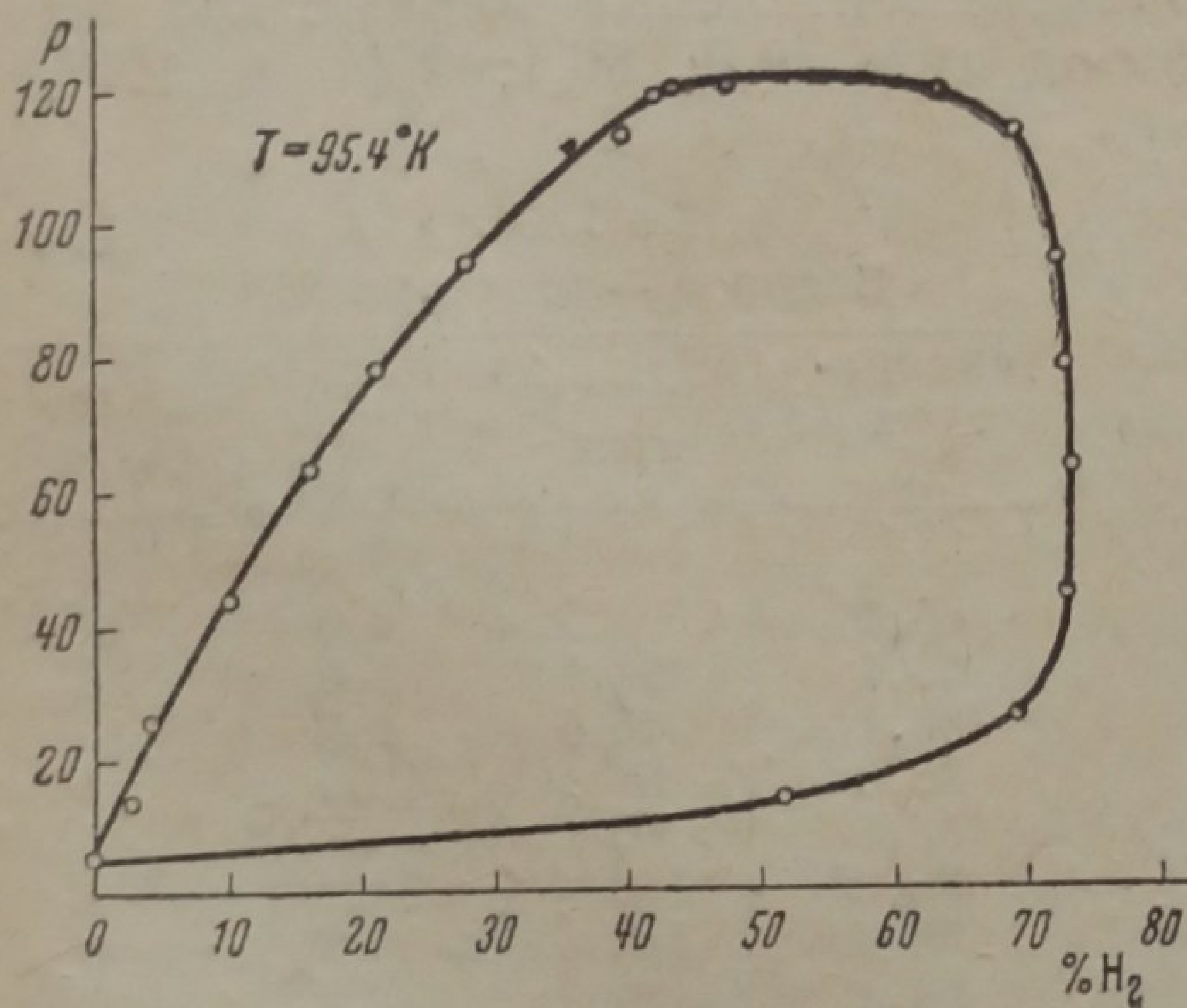


Рис. 6

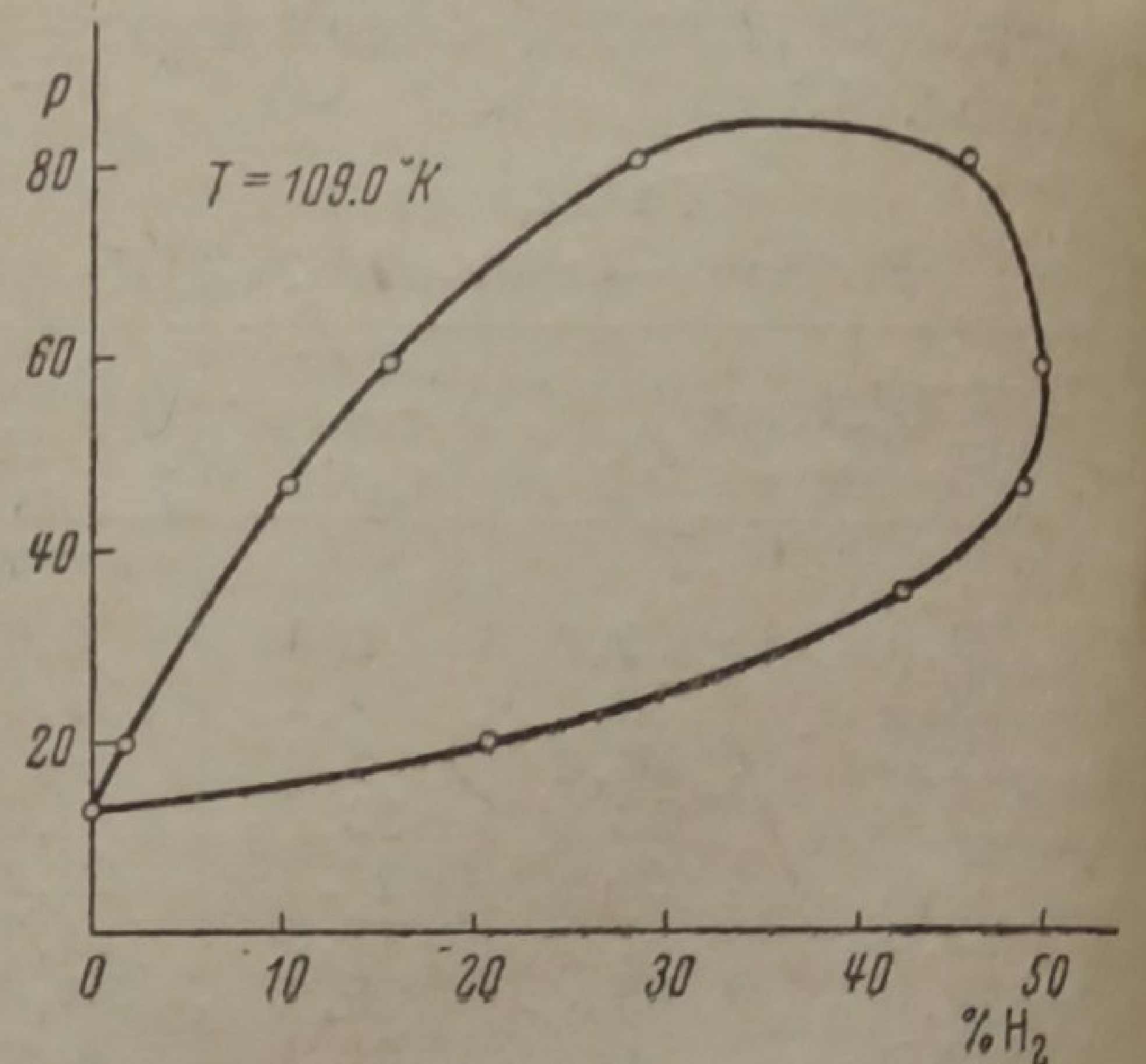


Рис. 7

В табл. 5 приводим полученные критические константы.

Таблица 5

Температура °К	Максимумы кривых $p = f(x)$ ($x = \% \text{H}_2$)		Максимумы кривых $x = f(p)$ (для паровой фазы)	
	Давление p кг/см ²	% H_2	Давление p кг/см ²	% H_2
79,0	188	55	52	93,5
86,1	142	50	62	87,5
95,4	121	45	65	73,2
109,0	83	33	56	50,2

Для того, чтобы сравнить растворимости водорода при различных температурах, удобнее пользоваться величинами $p - p_{N_2}^0$. Тогда данные табл. 1, 2, 3, 4 могут быть сведены в табл. 6.

Из рассмотрения данных табл. 5 и 6 можно сделать следующие выводы.

Таблица 6

Растворимость водорода в жидком азоте (в %)

$p - p_{N_2}^0$	79,0° К	86,1° К	95,4° К	109,0° К
20	4,5	4,8	5,4	6,2
40	8,3	9,1	10,7	13,2
60	12,7	14,2	17,1	23,6
80	17,1	19,2	24,3	—
100	21,1	24,2	34,3	—
120	25,5	31,6	—	—
140	30,9	44,8	—	—
160	37,5	—	—	—
180	45,8	—	—	—

1. Растворимость водорода в азоте, взятая при равных $p - p_{N_2}^0$, возрастает с повышением температуры.

2. Величина максимума кривых $p = f(x)$ уменьшается с повышением температуры.

Обсуждение результатов

Ввиду того, что упругость пара азота при наших определениях составляла от 1,2 до 13,3 *ата*, мы не считали возможным пренебречь ею и попытались выяснить применимость уравнения (3) к исследованной нами системе.

Следовало, прежде всего, выяснить, можно ли производить вычисление величины летучести водорода в смеси по правилу Льюиса-Рендалля во всем исследованном интервале давлений, а также установить величину получаемой при таком вычислении погрешности. Для выяснения этих вопросов мы рассчитали летучесть водорода в смеси с азотом при температурах -50 , -100 и -125°C по уравнениям (6) и (7) и сравнили их с вычисленными по правилу Льюиса и Рендалля. Для этого мы использовали данные Р.Т.Р. о сжимаемости водорода и азота при -50 и -100°C ¹⁹. Для расчетов при -100 и -125°C были взяты также данные из работы Мэнсон Бенедикта²⁰ о сжимаемости азота и произведена экстраполяция данных Деминг и Шуп²¹ по сжимаемости водорода. Расчет летучестей чистых компонентов при высоких давлениях производился по графикам Ньютона²². Величина коэффициента a принималась равной 0,519 (по данным Бартлетта¹²). Ниже приводим некоторые результаты расчета.

Из рассмотрения данных табл. 7 следует, что при расчете летучести водорода в смеси с азотом по правилу Льюиса — Рендалля получаются повышенные величины. Это расхождение по сравнению с вычисленными по уравнению (7) значениями f_{H_2} сравнительно невелико при $N_{H_2} > 0,6$. При более низких концентрациях водорода в газовой фазе погрешность быстро растет. Кроме того указанное расхождение величин f_{H_2} возрастает с увеличением давления и понижением температуры.

К сожалению, мы не смогли рассчитать по уравнению (7) летучесть водорода в наших опытах. Это обусловлено тем обстоятельством, что данные Деминг и Шуп²³ по сжимаемости азота при -50

Таблица 7
Летучести водорода в смеси с азотом

t °С	v л/моль	$p_{атм}$	$p_{H_2^0}$ атм	$p_{N_2^0}$ атм	N_{H_2}	f_{H_2} атм (ур-ние 7)	f_{H_2} атм (по Льюису и Рендаллю)	f_{H_2} по Л.-Р. (ур-ние 7)
-50	0,3386	56,13	56,8	50,7	0,7	39,4	40,7	1,03
-100	0,1548	93,36	98,9	69,9	0,7	65,9	68,1	1,035
-100	0,07042	215,7	225	149,9	0,7	161,8	178,1	1,10
-125	0,0675	212,2	240	99,9	0,7	157,0	177,5	1,13
-125	0,0675	226	240	99,9	0,9	246	245	0,996
-125	0,0675	188,1	240	99,9	0,5	80,4	108,2	1,32
-125	0,0675	142	240	99,9	0,3	29,2	45,6	1,56

и -70°C не находятся в соответствии с данными Бенедикта¹⁹ при более низких температурах, что делает экстраполяцию невозможной.

Однако, исходя из данных табл. 7, следует ожидать, что в наших опытах при самых малых и самых больших давлениях (соответствующих низким концентрациям водорода в газовой фазе), летучести водорода в смеси, вычисленные по правилу Льюиса — Рендалля, должны быть значительно выше истинных. Поэтому при условии подчинения исследованной системы законам бесконечно разбавленных растворов (ур-нию 3), получаемые на графике $\lg \frac{f_{H_2^0} \cdot N_{H_2}'}{N_{H_2}}$, $p - p_{N_2^0}$ прямые должны при самых малых и самых высоких значениях $p - p_{N_2^0}$ обладать изгибом вверх, в сторону больших значений логарифма. Однако, в действительности наблюдается совершенно обратная картина: при малых и больших $p - p_{N_2^0}$ прямая резко изгибается вниз (рис. 8).

Из рассмотрения рис. 8 следует, что система водород—азот, рассматриваемая во всем интервале давлений, не подчиняется законам бес-

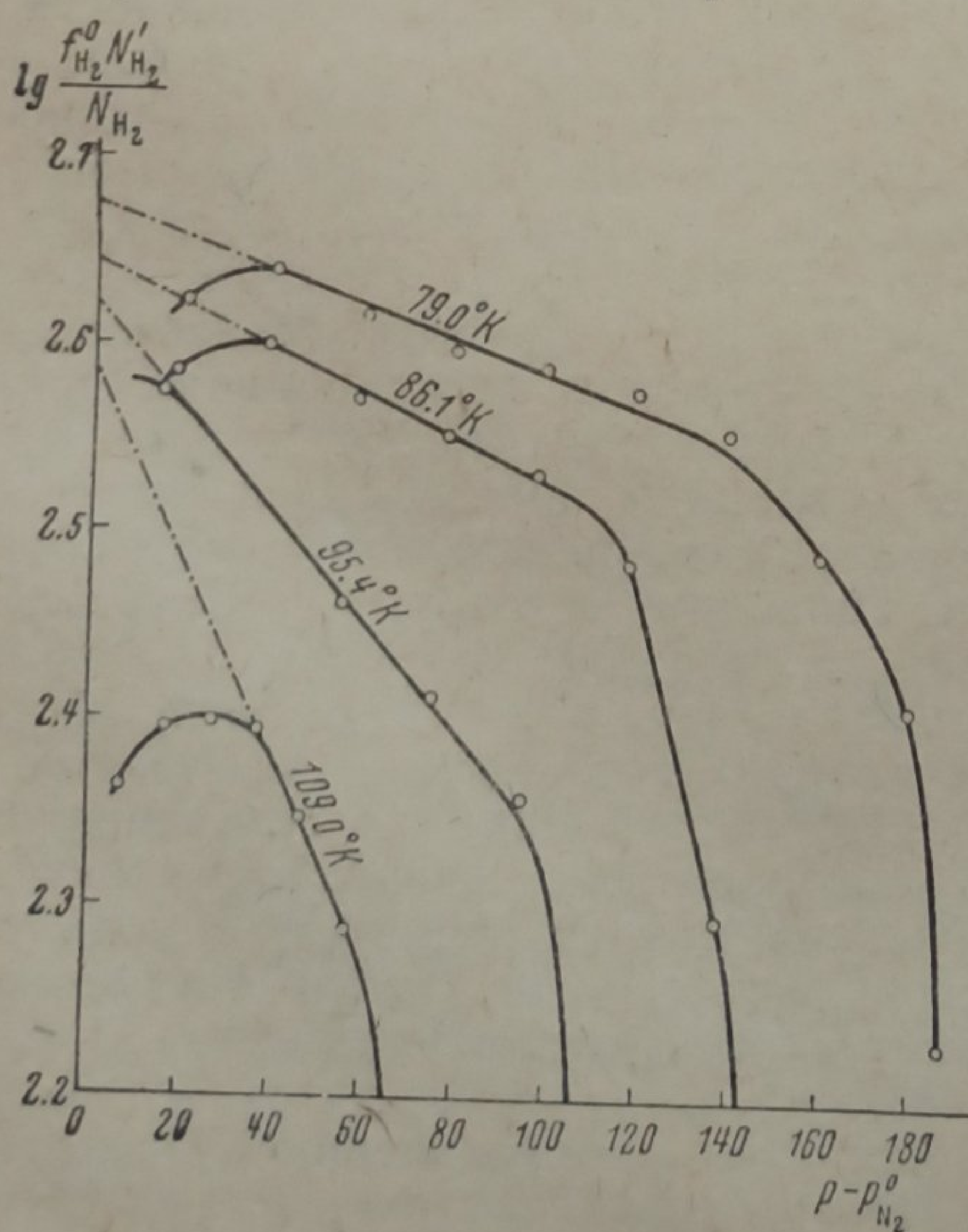


Рис. 8

конечно разбавленных растворов. В определенных для каждой температуры интервалах давлений на графике $\lg \frac{f_{H_2^0} \cdot N_{H_2}'}{N_{H_2}}$, $p - p_{N_2^0}$ получаются

прямые, то есть мы получаем соответствие с уравнением (3). Следует, однако, отметить, что вычисленные по этим прямым парциальные молярные объемы водорода отрицательны, что видно из следующих данных:

T °К	$p - p_{N_2^0}$ атм	k	\bar{v}_{H_2} см ³
79,0	40—140	473	-13,4
86,1	40—105	441	-27,2
95,4	20—90	418	-51,8
109,0	36—60	384	-106,0

Нами была найдена эмпирическая зависимость содержания водорода в жидкой фазе от температуры и давления:

$$N_{H_2} = \frac{1}{A - BT} (\%) \tag{8}$$

причем $\lg A = 0,469 - 0,689 \lg (p - p_{H_2}^0)$;
 $\lg B = -2,1197 - 0,444 \lg (p - p_{H_2}^0)$. (9)

Полученные экспериментальные данные хорошо удовлетворяют уравнению (8), как это видно из табл. 8.

Таблица 8
 Содержание водорода в жидкой фазе (%)

$p - p_{H_2}^0$	$T = 79,0^\circ K$		$T = 86,1^\circ K$		$T = 95,4^\circ K$		$T = 109,0^\circ K$	
	Ур-ние (8)	Опыт-ное	Ур-ние (8)	Опыт-ное	Ур-ние (8)	Опыт-ное	Ур-ние (8)	Опыт-ное
20	4,6	4,5	5,0	4,8	5,5	5,4	6,4	6,2
40	8,7	8,3	9,5	9,1	11,0	10,7	14,1	13,2
60	12,8	12,7	14,4	14,2	17,3	17,1	24,4	23,6
80	17,2	17,1	19,8	19,2	22,7	24,3	—	—
100	21,9	21,1	25,8	24,1	33,8	34,3	—	—
120	26,9	25,5	32,5	31,6	—	—	—	—
140	32,3	30,9	—	—	—	—	—	—
160	38,1	37,5	—	—	—	—	—	—

Торочешниковым²⁴ были рассчитаны по данным Вершойля величины $\frac{f_{H_2}^0 \cdot N_{H_2}'}{N_{H_2}}$ при давлениях до 75 атм. Однако, он пренебрегает уменьшением этой величины с возрастанием давления, объясняя его возможными ошибками опыта, и считает, что при давлениях до 75 атм система водород—азот подчиняется термодинамическим уравнениям для бесконечно разбавленных растворов. Даже в указанных интервалах давлений такое предположение, конечно, нельзя считать верным. При концентрациях водорода в жидкой фазе, не превышающих 20—22%, отношение $\frac{N_{H_2}'}{N_{H_2}}$ может быть довольно точно выражено следующим уравнением:

$$\frac{N_{H_2}'}{N_{H_2}} = a - b \lg (p - p_{H_2}^0) + c (p - p_{H_2}^0), \tag{10}$$

где a , b и c имеют следующие значения:

T °K	a	b	c
79,0	66,37	38,03	0,1425
86,1	58,95	34,10	0,1300
95,4	41,64	23,42	0,0740
109,0	20,82	10,81	0,0067

В табл. 9 приведены опытные и рассчитанные по уравнению (10) величины.

Таблица 9

Отношение концентрации водорода в газовой фазе к концентрации его в жидкой фазе

$p - p_{N_2^0}$	$T = 79,0^\circ\text{K}$		$T = 86,1^\circ\text{K}$		$T = 95,4^\circ\text{K}$		$T = 109,0^\circ\text{K}$	
	Ур-ние (10)	Опыт-ное	Ур-ние (10)	Опыт-ное	Ур-ние (10)	Опыт-ное	Ур-ние (10)	Опыт-ное
20	19,7	19,8	17,2	17,1	12,7	12,8	6,9	7,0
30	14,5	14,7	12,5	12,9	9,3	9,8	5,1	5,1
40	11,1	11,2	9,5	9,5	7,0	6,8	3,8	3,8
50	8,9	8,9	7,8	7,9	5,5	5,5	2,8	2,8
60	7,3	7,3	6,1	6,2	4,5	4,3	2,0	2,0
70	6,2	6,2	5,1	5,2	3,5	3,5	—	—
80	5,4	5,4	4,5	4,5	—	—	—	—
90	4,9	4,7	—	—	—	—	—	—
100	4,6	4,3	—	—	—	—	—	—

Представляет интерес найти зависимость величины N_{H_2} , соответствующей максимуму кривых $p = f(x)$ (N_{\max}) от температуры.

Оказалось, что

$$\frac{N_{\max}}{N_{T_s \max}} = 1 - e^{-k(p_m - p_{N_2^0})} \quad (11)$$

где: p_m — давление, соответствующее N_{\max} ; $N_{T_s \max} (= 0,64)$ — максимум кривой $p = f(x)$ при температуре затвердевания азота, экстраполированный по нашим данным и данным Вершойля; $k = 0,0105$.

В исследованном нами интервале температур:

$$p_m - p_{N_2^0} = 484,16 - 3,8395 T. \quad (12)$$

Таким образом,

$$\lg(0,64 - N_{\max}) = \frac{-0,0105(484,16 - 3,8395 T)}{2,303} - 0,19382. \quad (13)$$

Сходимость вычисленных по уравнению (13) величин N_{\max} с опытными показана в табл. 10.

Таблица 10

Величины N_{\max} , соответствующие максимуму кривых $p = f(x)$

T °K	Опытные	По ур-нию (13)
79,0	0,55	0,54
86,1	0,50	0,51
95,4	0,45	0,45
109,0	0,33	0,32

Расхождение опытных и рассчитанных значений N_{\max} в данном случае не превышает ошибок опыта, ибо точное экспериментальное определение этой величины представляет значительные трудности.

Выводы

1. Описана усовершенствованная установка для исследования циркуляционным методом равновесия жидкость—газ при низких температурах и высоких давлениях.

2. Определена растворимость водорода в жидком азоте при температурах 79,0; 86,1; 95,4 и 109,0° K и давлениях до 190 атм.

3. Определено содержание водорода в газовой фазе при тех же условиях.

4. Показано, что при температурах 79,0 — 109,0° К бинарная система водород — азот, рассматриваемая во всем интервале давлений, не подчиняется законам бесконечно разбавленных растворов.

5. В некоторых определенных для каждой температуры интервалах давлений система водород — азот может рассматриваться как подчиняющаяся термодинамическим уравнениям для бесконечно разбавленных растворов. Получаемые при этом значения парциальных молярных объемов водорода отрицательны.

6. Предложены уравнения, выражающие:

а) Зависимость растворимости водорода в азоте от давления и температуры во всем исследованном интервале p и T ;

б) зависимость отношения концентрации водорода в жидкой фазе к концентрации его в газовой фазе от давления (при растворимости водорода не выше 20—22%);

в) зависимость величины максимума кривой $p = f(x)$ от температуры ($x = \% \text{H}_2$).

В заключение выражаем благодарность доктору химических наук И. Р. Кричевскому за ценные советы при проведении настоящей работы.

Москва
Всесоюзный электротехнический
институт

Поступило в редакцию
9 июля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Wiebe, Gaddy, Heins, J. Am. Chem. Soc., **55**, 947, 1939.
2. Кричевский, Казарновский, Журнал физич. химии, **6**, 1320, 1935.
3. Кричевский, Жаворонков, Циклис, Журнал физич. химии, **9**, 317, 1937.
4. Льюс и Рендалл, «Химическая термодинамика», ОНТИ, 1936.
5. Gibson, Sosnik, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2175, 1927.
6. Гильдебранд, «Растворимость неэлектролитов», ГОНТИ, 1938.
7. Кричевский, Журнал физич. химии, **11**, 638, 1938.
8. Kritschewsky, Kasanowsky, Acta Physicochimica URSS, **10**, 217, 1939.
9. Wiebe, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., **56**, 76, 1934.
10. Masson, Dolley, Proc. Roy. Soc., A **103**, 504, 1923.
11. Keyes, Burks, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1403, 1927.
12. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1955, 1927.
13. Bartlett, Hetherington, Kvalnes, Tremearne, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1363, 1930.
14. Verschoyle, Phil. Trans. Roy. Soc., (L), A **230**, 189, 1931.
15. Inglis, Phil. Mag. (IV), **11**, 511, 1906.
16. Dodge, Dunbar, J. Am. Chem. Soc., **49**, 591, 1927.
17. Dodge, Davis, J. Am. Chem. Soc., **49**, 610, 1927.
18. Stock, Retter, Z. physik. Chem., **119**, 333, 1926.
19. Handbuch f. Experimentalphysik., VIII, 2.
20. Manson Benedict, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2224, 1937.
21. Deming, Shupe, Phys. Rev., **40**, 848, 1932.
22. Newton, Ind. Eng. Chem., **27**, 302, 1935.
23. Deming, Shupe, Phys. Rev., **37**, 638, 1931.
24. Торочешников, «Равновесие жидкость — пар в бинарных системах при низких температурах» (диссертация).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ—ПАР БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ КИСЛОРОД—КРИПТОН

В. Г. Фастовский и И. Г. Гурвич

В последние годы редкие газы криптон и ксенон из объекта лабораторных исследований превратились в продукт промышленного производства. Высокая плотность рассматриваемых газов, их инертность, низкая теплопроводность и ряд других физических свойств привлекают внимание техников к этим ценным газам. Достаточно отметить, что применение этих газов для наполнения ламп накаливания позволяет повысить их световую отдачу на 25—30%. В свете изложенного большое значение приобретает исследование равновесных соотношений в смеси $Kr + O_2$, как наиболее важной в техническом отношении, ибо обоснованное решение основных вопросов технологии криптона и ксенона не может быть выполнено без соответствующих термодинамических исследований.

Сопоставление упругостей паров при данной температуре приводит к поспешному выводу о сравнительной легкости извлечения Kr и Xe из воздуха.

Таблица 1

Упругости паров основных компонентов воздуха при $T = 90^\circ K$

Компонент	p в мм Hg	Примечание
Азот	2665,3	Жидкость
Аргон	1007	»
Кислород	744	»
Криптон	20,16	Твердый
Ксенон	0,16	»

Следует отметить, что с повышением температуры отношение упругостей паров кислорода и криптона $\frac{p_{O_2}}{p_{Kr}}$ резко падает.

На начальной стадии $Kr-Xe$ техники представлялось возможным простым испарением или, в лучшем случае, дефлегмацией жидкого кислорода, содержащего примеси криптона и ксенона получить в остаточной жидкости значительную концентрацию криптона без существенных потерь этого газа. Подобное допущение оказалось лишенным теоретического основания и, естественно, приводило к отрицательным результатам.

Вышеизложенное побудило нас выполнить исследование равновесия бинарной системы $O_2 + Kr$.

Исследование равновесия жидкость—пар может быть осуществлено следующими основными методами:

1. Циркуляционный метод—через жидкую фазу циркулирует пар, что обеспечивает тщательное перемешивание и ускоряет

процесс установления равновесия. Этот бесспорно наиболее приемлемый и точный метод представлен в классической работе Доджа и Домбара¹ по исследованию смеси $O_2 + N_2$, в работе Торочешников:² ($CO + N_2$), в работе М. Гоникберга, В. Фастовского и И. Гурвича³ ($H_2 + N_2$).

2. Статический метод — смесь перемешивается тем или иным механическим способом в равновесном сосуде, а затем отбираются пробы жидкой и газовой фаз. Этот метод представлен в наиболее совершенной форме в обширном исследовании Вершойля⁴ ($N_2 + H_2$; $CO + H_2$; $H_2 + N_2 + CO$), в работе Фриса и Вершойля⁵ ($H_2 + CH_4$), Руэмана⁶ и Федоритенко ($N_2 + He$). К недостаткам этого метода следует отнести смещение равновесия фаз при отборе проб, что приводит к некоторым погрешностям.

3. Лейденский метод, базирующийся на определении точек начала и конца конденсации смеси. Смесь заданного состава вводится в сосуд равновесия и определяется момент начала и конца конденсации. Рассматриваемый метод был развит Куэнен и применен Л. Мейером⁷ ($N_2 - O_2$), Штеккелем⁸ ($N_2 + CO$), а особенно подробно в работе Гольста и Гамбургера⁹ ($Ar + N_2$), Бурбо и Ишкина¹⁰ ($Ar + O_2$), Заге и Лакей¹¹ ($CH_4 + C_3H_8$). Этот метод позволяет оперировать сравнительно небольшими количествами газа, что имеет для наших целей существенное значение. Следует, однако, отметить, что рассматриваемый метод не может быть признан совершенным, ибо точное определение конца, а особенно, начала конденсации представляет значительные трудности. Бесспорно, что этот метод следует применять в тех случаях, когда осуществление циркуляционного или статического методов не представляется возможным¹⁾.

В настоящей работе применен третий из упомянутых методов, базирующийся, в основном, на опыте Гольста и Гамбургера⁹, Бурбо и Ишкина¹⁰. По примеру последних¹⁰ мы ограничились определением конца конденсации ряда смесей, а затем по полученным экспериментальным путем давлениям над смесями жидкости вычислили по соответствующим термодинамическим уравнениям состав паровой фазы.

Экспериментальная часть

Аппаратура и методика работы. На рис. 1 представлена схема установки, которая состоит из следующих основных частей — криостата 1, сосуда для конденсации кислородно-криптоновой смеси 3, двух термометров Штока 6 и 2, манометра 9 для измерения давления в криостате и дифференциального манометра 10 для тонкой регулировки давления, а тем самым и температуры в термостате, приспособления 18—21 для перемешивания исследуемой смеси ($O_2 + Kr$) до подачи ее в конденсационный сосуд 3.

Для удобства наблюдения за процессом конденсации смеси в камере равновесия 3 был изготовлен криостат специальной конструкции (рис. 2), состоящий из двух частей — нижней стеклянной и верхней металлической. Как видно из рис. 2, криостат состоит из железных фланцев 1 и 2, которые стягиваются длинными шпильками 3. Через фланец 1 пропущены конденсационный сосуд и кислородные термометры. Фланец 1 снабжен сальниками 4, которые уплотняются графитированным асбестом. Вал мешалки пропущен через отдельный сальник, не представленный на рис. 2. К фланцу 2 припаян медный цилиндр 9. В конце медного цилиндра во внутреннюю его часть впаяно металлическое кольцо 10, в котором сделана выточка. В выточке расположено резиновое кольцо 11. Внутри металлического цилиндра вставляется стеклянный дюар 12, и вся система замыкается толстостенным стеклянным колпаком 13, который нижней своей частью упирается в резиновую прокладку 14, расположенную на нажимном кольце 15. Нажимное кольцо вращением винтов 16 может подтягиваться и создавать уплотнение в резиновой прокладке 11. Емкость дюаровского сосуда 1 л.

¹⁾ Следует напомнить еще о методе потока, нашедшем применение в некоторых работах (см. работы Руэмана и Цин¹², Руэмана и Федоритенко⁶, Руэмана¹³).

При наполнении дюара следует избегать переполнения, так как может треснуть стеклянный колпак.

Кислородные термометры Штока 6 и 2 (рис. 1) изготовлены из молибденовых трубок диаметром в 3 мм, заканчивающихся более широкой трубкой. Узкие трубки размещены в вакуумной рубашке, что позволяет измерять более точно упругость паров кислорода, сконденсированного в широкой трубке. Кислородные термометры соединены через спираль и шарики (150 см³) с манометрами 12 и 11 для измерения упругости паров чистой кислородной жидкости. Кислород для заполнения термометров 6 и 2 был получен нагревом $KMnO_4$, помещенного в трубке 17. Полученный кислород очищался от возможных примесей влаги и углекислоты, конденсируясь в сосуде 16, а оттуда испарением переводился в термометры 6 и 2, погруженные в жидкий азот. До заполнения кислородом термометров 6 и 2, погруженных в азот, выкачивалась трубка с краном. Избыток сконденсированного в термометрах кислорода выпускался через этот кран, а затем трубка отпаивалась и система кислородных термометров оказывалась изолированной. Естественно, что для заполнения термометров 6 и 2 кислородом система тщательно откачивалась, промывалась кислородом и вновь откачивалась.

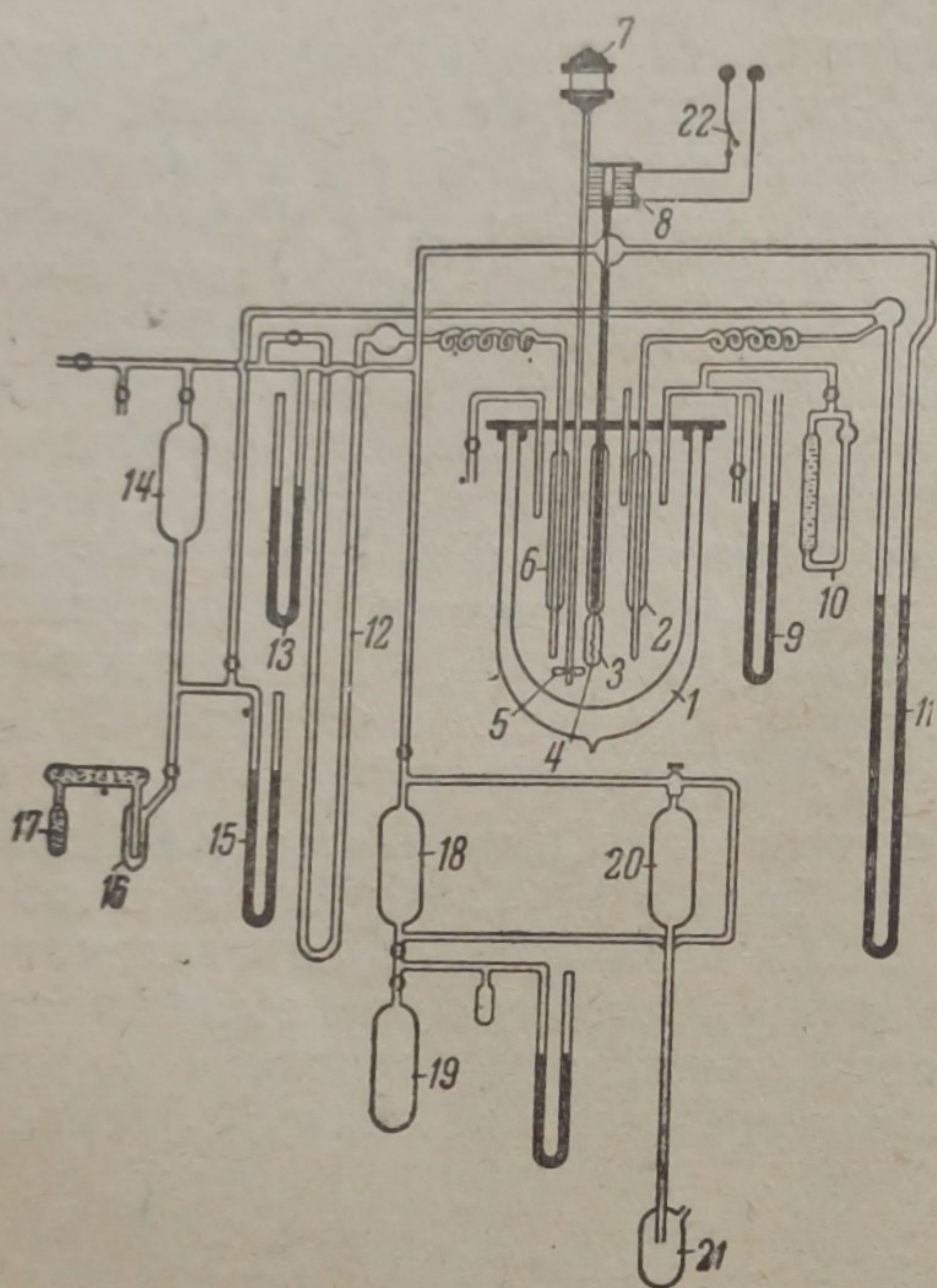


Рис. 1

Конденсационный сосуд 3 соединяется по конструкции от кислородных манометров. Объем широкой трубки, погруженной в криостат, значительно больше, чем у кислородных термометров, и равен 3—3,5 см³; таким образом, для заполнения сосуда 3 требуется 18 необходимо было 3—3,5 см³. При данной методике исследования весьма важно свести к минимуму свободный объем системы над конденсационным сосудом. В нашей установке он не превышал 0,5%. Через шланговую трубку конденсационного сосуда 3 была протянута жесткая проволока, которая внизу была соединена с мешалкой 4, а сверху с железным цилиндром, размещенным в полюсах электромагнита 8, соединенным с выключателем тока 22.

Конденсационный сосуд 3 соединяется с одним из колен манометра 11, таким образом, измерялась разность упругости паров чистого кислорода и исследуемой смеси ($\Delta p = p_{O_2} - p_{смесь}$). Результаты опытов со смесью $O_2 + Kг$ конденсационного сосуда 3 был заполнен чистым кислородом и было отмечено показание манометра 11. Разность уровней манометра 11 не превышала 0,5—1 мм Hg, что свидетельствовало о том, что все три сосуда 6, 3, 2 находились в одинаковых температурных условиях.

Давление в криостате измерялось манометром 9. Так как в процессе измерения крайне важно поддерживать в криостате постоянное давление, а тем самым постоянную температуру, то криостат был соединен с дифференциальным манометром 10, наполненным керосином, что позволяло поддерживать постоянное давление.

Температура измерялась с точностью 0,03—0,05°. Постоянство температуры в криостате обеспечивалось интенсивным перемешиванием жидкости мешалкой, посаженной на одном валу с ротором моторчика 7. Число оборотов мешалки 1000—1500 в мин.

Опыт показывает, что перемешивание жидкости является обязательным условием для выравнивания температуры в криостате. Выявилось также, что при повышении давления в криостате медленно повышается температура и постоянство температуры достигается лишь через 30—40 мин. Оказалось, что предпочтительнее начинать измерения с высоких температур с последующим ее понижением, т. е. поднять в начале опытов давление в криостате до возможного предела, а затем постепенно его снижать — подобная последовательность значительно ускоряет процесс выравнивания температуры в криостате.

Криптон был нами получен на специальной установке ¹⁾. Очищенная смесь $Kr + Xe$ была подвергнута дополнительной разгонке с целью выделения примесей аргона и части ксенона. Плотность очищенного криптона оказалась равной 2,83, что свидетельствует о наличии примеси Xe . Это, однако, не могло оказать влияния на точность наших опытов.

Смешивание кислорода и криптона производилось следующим образом. В баллон 18 подавалось определенное количество кислорода, а затем из баллона 19 дозировалось определенное количество криптона. Давления подаваемого кислорода и криптона измерялись манометром, присоединенным к баллону 18. Затем ртутным насосом типа Теллера 21 и 20 осуществлялось интенсивное перемешивание смеси, после чего смесь из баллона 18 подвергалась химическому анализу на кислород. Погрешность анализа не превышала 0,1%. Затем смесь из баллона 18 подавалась в конденсационный сосуд 3 для измерения давления конца конденсации данной смеси при различных температурах.

Экспериментальные данные

В табл. 2 представлены данные наших измерений. Определены давления конца конденсации смеси $O_2 + Kr$ для температур от 90 до 99° К.

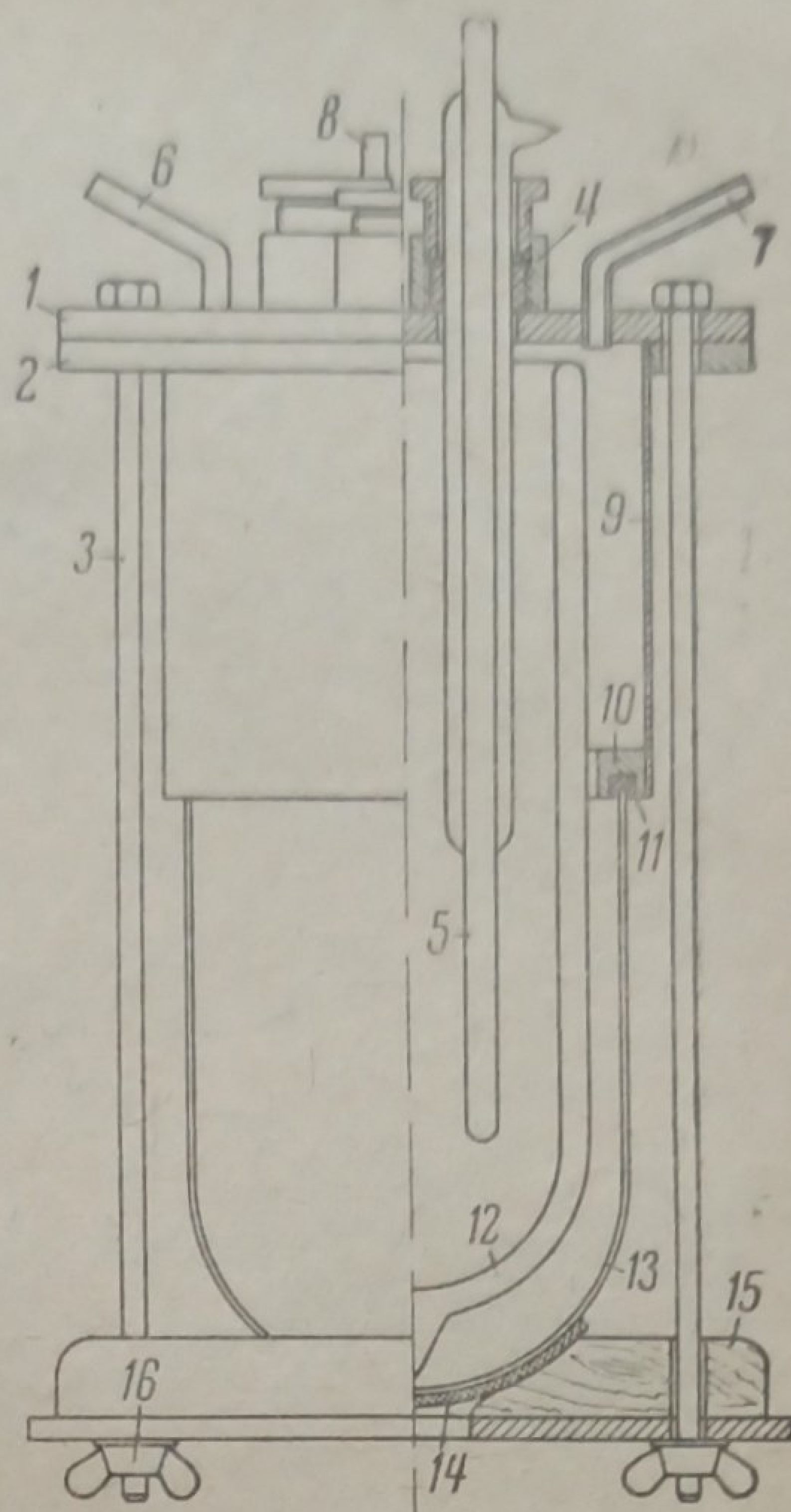


Рис. 2

Таблица 2

Состав смеси, % криптона	$T^{\circ} K$	$p_{смеси}$ в мм Hg	Состав смеси, % криптона	$T^{\circ} K$	$p_{смеси}$ в мм Hg
4,6	90,01	728	36,6	90,17	565
	92,55	924		92,71	718
	95,78	1 248		95,80	952
	98,38	1 569		97,96	1 140
10,4	77,19	147	43,2	99,02	1 247
	81,48	259		90,17	543
	89,74	666		92,69	691
	92,93	916		95,83	903
13,6	94,07	1 018	50,5	97,84	1 061
	83,15	321		99,06	1 173
	89,64	618		92,71	649
	92,63	835		94,26	726
23,9	94,99	1 034		95,89	835
	90,01	610		99,46	1 106
	95,62	1 047			
	98,07	1 304			

Данные табл. 2 нанесены на рис. 3 в координатной системе $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Как видно из рис. 3, нами получены прямые линии. Функциональная зависимость $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ может быть аналитически выражена для каждой смеси следующим уравнением:

$$\lg p_{мм Hg} = A + \frac{B}{T}. \quad (1)$$

¹⁾ Изложение техники получения Kr и Xe выходит за рамки настоящей статьи. Интересующимся этим вопросом рекомендуем обратиться к цитированной литературе.

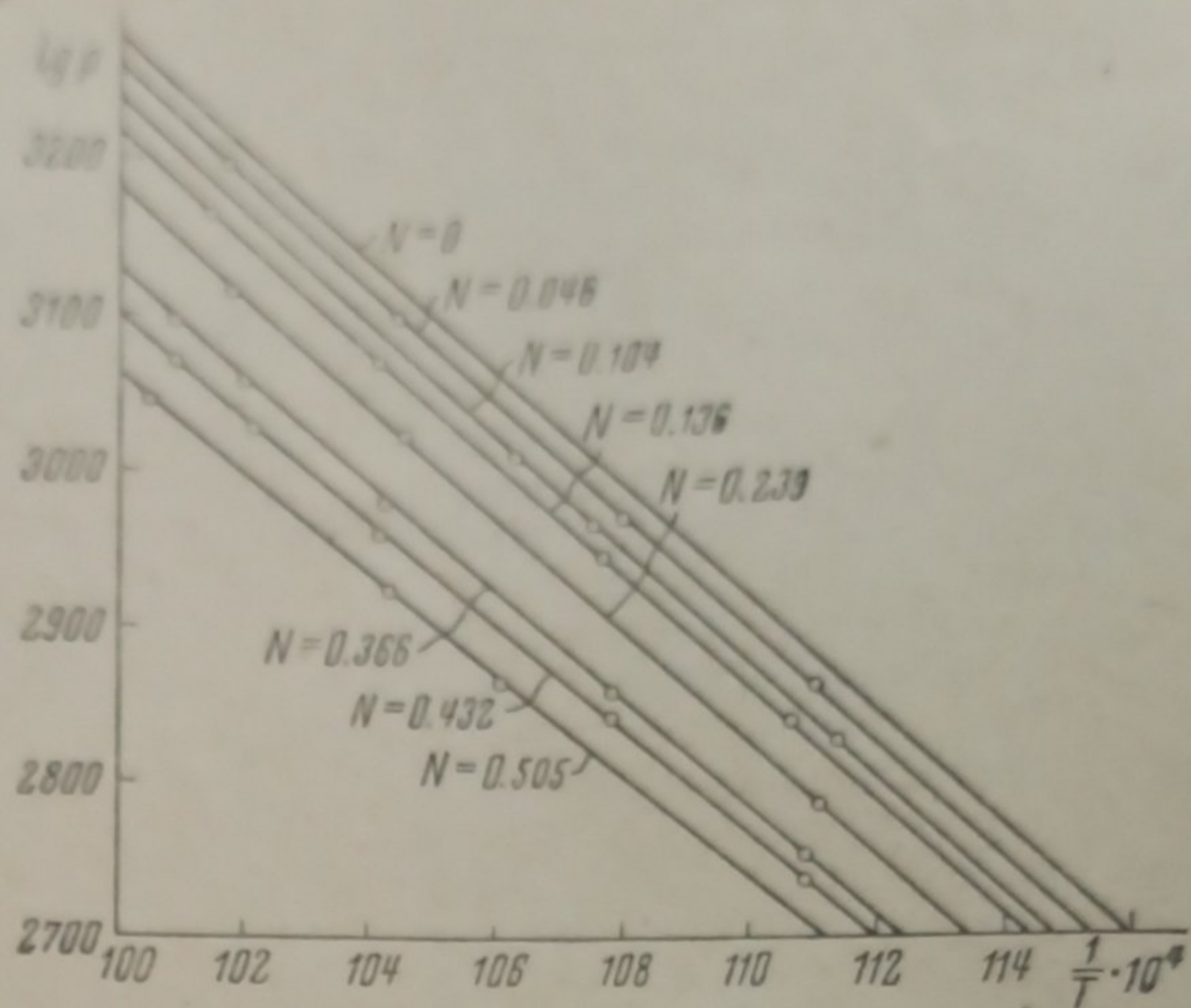


Рис. 3

Пользуясь рис. 3, мы определили методом графической интерполяции коэффициенты A и B для ряда смесей. Соответствующие данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Состав смеси, % криптона	100% по данным Юсти	50,5	43,2	36,6	23,9	13,6	10,4	4,6	Кислород
A	6,8622	6,309	6,433	6,597	6,781	3,5	6,873	6,920	6,943
B	-481,21	-324,1	-333,3	-346,7	-360,0	-361,8	-363,5	-365,9	-366,52

Произведенные для ряда смесей вычисления p показывают хорошее совпадение с опытными данными. Расхождение не превышает 0,1—0,2%.

Вычисление состава паровой фазы

Как известно, состав бинарного раствора и термодинамические потенциалы компонентов связаны уравнением Гиббса — Дюгема

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0, \quad (2)$$

где N_1 и N_2 — молярные доли компонентов в растворе; μ_1 и μ_2 — термодинамические потенциалы.

Оперирование летучестями в настоящем исследовании не имеет смысла, ибо мы оперируем с давлениями, не превышающими 2 атм. Соответственно этому можно выразить термодинамические потенциалы следующим уравнением:

$$d\mu_1 = RT d \ln p_1, \quad (3)$$

где p_1 — парциальное давление компонента 1 в газовой фазе.

Вышеизложенное приводит к уравнению Дюгема:

$$N_1 d \ln p_1 + N_2 d \ln p_2 = 0. \quad (4)$$

Кроме того,

$$p_1 + p_2 = p \quad (5)$$

и

$$p_1 = p \cdot x_1, \quad (6)$$

$$p_2 = p \cdot x_2. \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (4), (5), (6) и (7) приводит к следующей зависимости:

$$dx_1 = \frac{x_1(1-x_1)}{p(x_1 - N_1)} dp. \quad (8)$$

Уравнение (8) связывает общее давление и составы газовой и жидкой фаз. По экспериментально найденной зависимости p от N при данной T следует определить x , т. е. состав паровой фазы.

Предложен ряд методов численного интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема. Кричевский и Казарновский¹⁴ предложили для решения уравнения (8) применить метод Рунге. Вычисления, произведенные упомянутыми авторами, а также Бурбо и Ишкиным показали, что получаемые по этому методу составы паровой фазы хорошо согласуются с опытными данными. Это приводит к выводу, что экспериментальное определение $p = f(N)$ при $T = \text{const}$ позволяет с приемлемой достоверностью вычислить составы паровой фазы.

Изложенный метод был нами применен в настоящей работе. При численном интегрировании уравнения (8) по методу Рунге крайне важно точно определить начальное значение x , ибо ошибка, сделанная при определении начальных условий, скажется систематически во всех последующих вычислениях.

По данным табл. 2 и рис. 3 нами были построены в большом масштабе (рис. 4) линии жидкой фазы [$p = f(N)$], а затем по описанному выше методу определен состав паровой фазы. Однако, при вычислении начальных условий кривой выяснилось, что определение по методу Рунге начальной точки для настоящей смеси весьма затруднительно. Начальное значение x_1 нами было определено следующим образом. Из термодинамики вытекает, что парциальное давление компонента, находящегося в избытке, может быть с достаточной точностью вычислено по Раулю. Поэтому, задаваясь начальными условиями: кислорода — 98%, криптона — 2%, мы вычислили парциальное давление кислорода (p'_{O_2}) по Раулю, а парциальное давление криптона (p'_{Kr}) получили как разность между экспериментальным значением $p_{\text{смеси}}$ и p'_{O_2} , т. е. $p'_{Kr} = p_{\text{смесь}} - p'_{O_2}$. Зная парциальное давление криптона, нетрудно было вычислить равновесный состав газовой фазы.

Последующие вычисления нами произведены по методу Рунге. Результаты подсчетов представлены в табл. 4.

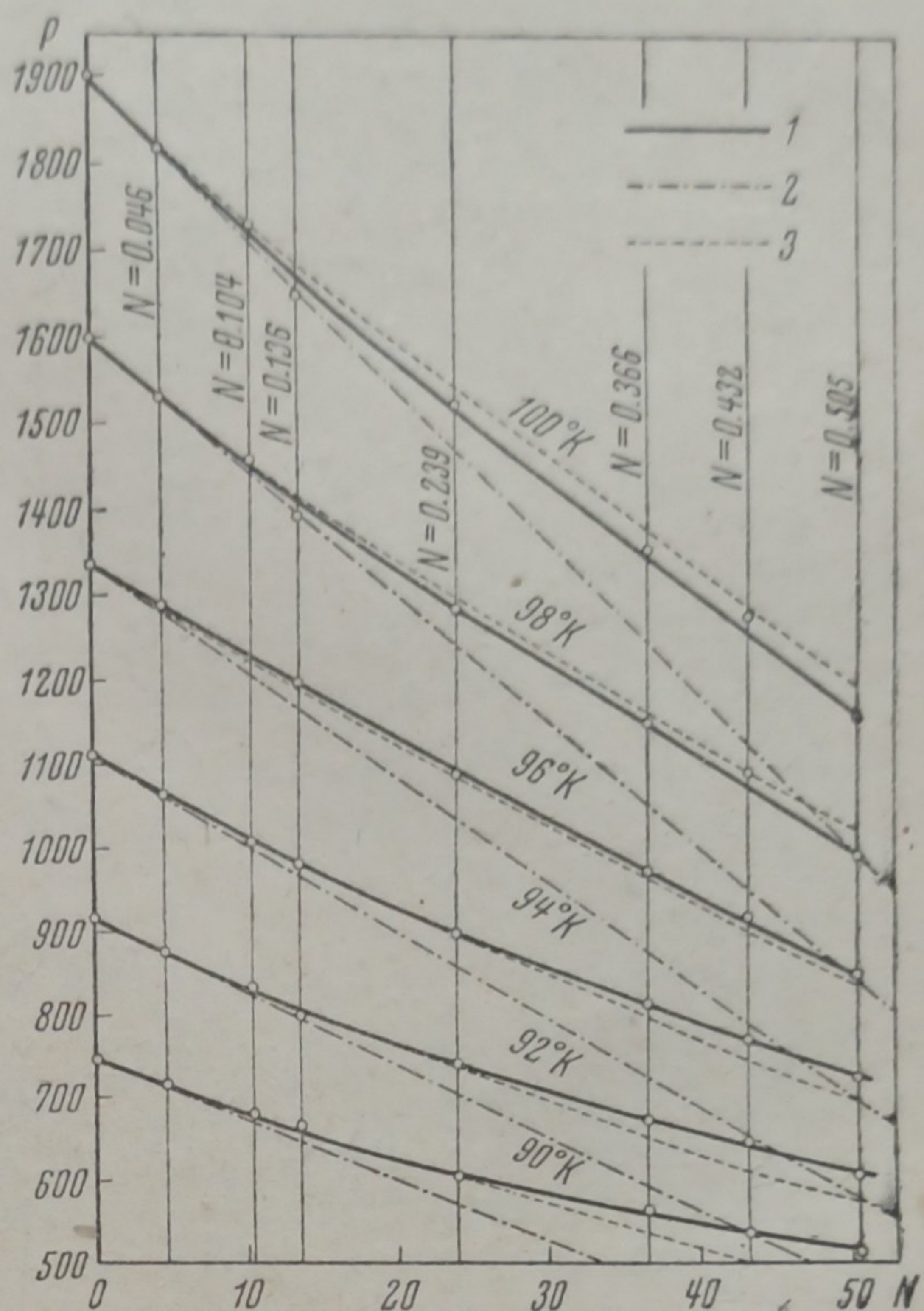


Рис. 4. 1 — экспериментальные данные; 2 — по Раулю; 3 — по Гильдебранду

Таблица 4

Общее давление в мм Hg	Состав фаз в % Кг		Общее давление в мм Hg	Состав фаз в % Кг		Общее давление в мм Hg	Состав фаз в % Кг	
	жидкость	пар		жидкость	пар		жидкость	пар
$T = 90^\circ \text{K}$			$T = 94^\circ \text{K}$			$T = 98^\circ \text{K}$		
729	2,0	0,16	968	15	1,447	1352	18,6	2,08
708	5,0	0,392	929	20	1,775	1302	22,8	2,58
679	10,0	0,777	918	21,2	2,01	1252	27,2	3,07
652	15,0	1,135	868	28,1	2,58	1202	31,6	3,58
621	20,0	1,492	818	35,4	3,17	1152	35,8	4,07
602	24,6	1,79	768	43,2	3,76	1102	40,4	4,55
552	38,2	2,42	723	50,1	4,13	1052	44,8	5,04
516	50,1	2,86	$T = 96^\circ \text{K}$			1022	47,6	5,38
$T = 92^\circ \text{K}$			1313	2	0,207	$T = 100^\circ \text{K}$		
895	2,00	0,177	1276	5	0,508	1865	2,0	0,236
870	5,00	0,437	1224	10,0	0,987	1814	5	0,581
834	10,00	0,849	1172	15,0	1,459	1741	10	1,141
798	15,00	1,246	1123	20,0	1,92	1666	15	1,683
763	20,00	1,632	1073	25,2	2,46	1616	17,2	2,06
748	21,48	1,83	1023	30,6	2,89	1566	20,6	2,48
698	30,20	2,45	973	35,8	6,34	1516	24,4	2,93
648	40,90	3,06	923	41,8	3,82	1466	27,8	3,34
618	48,20	3,42	873	47,6	4,37	1416	31,6	3,77
$T = 94^\circ \text{K}$			$T = 98^\circ \text{K}$			1366	34,4	4,21
1088	2	0,198	1570	2	0,221	1316	39,1	4,66
1057	5	0,473	1527	5	0,546	1266	42,6	5,13
1014	10	0,921	1465	10	1,06	1216	46,4	5,61
			1402	15	1,572			

Обсуждение результатов

Представляется необходимым обобщить полученные результаты и выявить возможность вычисления состава паровой фазы для заданного состава жидкой фазы и данной температуры.

Для идеального раствора изменение свободной энергии, обусловленное прибавлением моля чистого компонента X_1 к бесконечно большому количеству раствора с концентрацией N_1 , равно:

$$F_1' - F_1^0 = RT \ln N_1. \quad (9)$$

Соответствующее изменение энтропии выразится следующим образом:

$$S_1' - S_1^0 = \frac{d(F_1' - F_1^0)}{RT} = R \ln V_1. \quad (10)$$

Гильдебранд¹⁵ впервые ввел в термодинамику теорию так называемых регулярных растворов, для которых изменение энтропии аналогично таковому для идеального раствора. Общая характеристика регулярных растворов сформулирована Гильдебрандом следующим образом: «При постоянном общем объеме не происходит изменения энтропии при переходе небольшого количества одного из компонентов из идеального раствора в регулярный раствор того же состава».

Изменение свободной энергии, обусловленное прибавлением моля чистого компонента X_1 в правильный раствор, выразится так:

$$F_1 - F_1^0 = RT \ln a, \quad (11)$$

где a — активность компонента X_1 в растворе ($a = \frac{f_1}{f_1^0}$).

Изменение свободной энергии при перенесении моля компонента X_1 из идеального раствора в правильный раствор равно:

$$F_1 - F_1' = RT \ln \frac{a_2}{N_2}, \quad (12)$$

а так как изменение энтропии в данном случае равно нулю, то:

$$F_1 - F_1' = \bar{H}_1, \quad (13)$$

где \bar{H}_1 — парциальная молярная теплота смещения.

Гильдебранд показал, что

$$\bar{H}_1 = b_1 N_2^2. \quad (14)$$

Соответственно этому получаем следующее выражение, связывающее состав жидкой и паровой фаз правильных растворов:

$$RT \ln \frac{a_1}{N_1} = b_1 N_2^2, \quad (15)$$

$$RT \ln \frac{a_2}{N_2} = b_2 N_1^2. \quad (16)$$

Для интересующих нас целей удобнее уравнения (15) или (16) представить следующим образом:

$$\lg \frac{p}{p_1^0 N_1} = \frac{b \cdot N_2^2}{0,4343 RT} = \frac{k}{T} N_2^2 = c \cdot N_2^2. \quad (17)$$

Предстояло выяснить, в какой мере приведенное уравнение (17) отображает наши опытные данные. Для этой цели необходимо было вычислить упругости паров чистого криптона; в интересующем нас температурном интервале (90—100°K) криптон находится в твердом состоянии, но так как мы оперируем с разбавленными растворами Кг в жидком кислороде, то правильнее оперировать с упругостями паров переохлажденной жидкости, что находится в соответствии с теорией Гильдебранда. Соответствующие значения $p_{Кг}$ были нами вычислены по уравнению Мейудена и Громмелина для жидкого криптона:

$$\lg p_{ата} = -\frac{899,979}{T} - 12,55400 \lg T + 31,50311 + 0,0175105 \cdot T. \quad (18)$$

Упругости паров кислорода вычислены нами по уравнению Доджа и Девиса:

$$\lg p_{ата} = -\frac{366,523}{T} + 4,06295. \quad (19)$$

Таблица 5
 $k = 30$

$T^\circ K$	90	92	94	96	98	100
$p_{Кг}$	28,6	38,6	51,6	67,9	88,4	113,5
p_{O_2}	744	911,6	1108	1337	1599	1899
c	0,336	0,326	0,319	0,319	0,306	0,3

Соответствующие значения $p_{Кг}$ и p_{O_2} представлены в табл. 5 (p выражены в мм Hg). Анализ наших опытных данных показал, что приведенное уравнение Гильдебранда (17) хорошо отображает

поведение исследуемой смеси $O_2 + Kr$. В табл. 5 приведены вычисленные нами значения коэффициента s из уравнения (17). Коэффициент

$$k = \frac{b}{0,4343 \cdot R} \text{ по нашим опытным данным равен } 30.$$

На рис. 4 нанесены опытные значения p , а также вычисленные по Раулю и Гильдебранду [уравнение (17)]. Опытные данные хорошо согласуются с вычисленными по Гильдебранду до 25% Kr в жидкой фазе. Для более высоких концентраций наблюдается расхождение между опытными данными и вычисленными по Гильдебранду; при этом для более низких температур (90, 92, 94, 96°K) экспериментальные значения p больше вычисленных, а при 98 и 100°K меньше вычисленных по Гильдебранду.

Представляется целесообразным сопоставить результаты наших измерений с данными Штеккельберга¹⁶, исследовавшего растворимость криптона в жидком кислороде. Для этой цели мы вычислили для тех температур, с которыми оперировал Штеккельберг (79,2; 78,5; 74,5; 73,2°K) величину насыщения для идеального раствора (N_{ig}). Вычисление произведено по уравнению Шродера:

$$\ln N_{ig} = \frac{Q_s}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T} \right), \quad (20)$$

где Q_s , T_s — теплота и температура плавления чистого Kr ($Q_s = 390,7$ кал/моль; $T_s = 116^\circ K$).

В табл. 6 сопоставлены вычисленные нами значения N_{ig} и опытные данные Штеккельберга.

Таблица 6

Среднее значение $k = 30,1$

$T^\circ K$	N_{ig} молярная доля	N по Штеккельбергу	k по уравнению (21)
79,2	0,452	0,292	30
78,5	0,443	0,285	29,3
74,5	0,390	0,210	31,8
73,2	0,368	0,204	29,3

Для насыщенных растворов $a = N_{ig}$; соответственно уравнение (17) примет вид:

$$\lg \frac{N_{id}}{N} = \frac{k}{T} N_2^2. \quad (21)$$

По уравнению (21) мы вычислили значения k , которые представлены в табл. 6. Как видно из приведенных данных, среднее значение k по данным Штеккельберга равно 30,1, что хорошо согласуется с нашими опытными данными и подтверждает правильность наших вычислений.

Выводы

1. Определены, по методу Гельста и Гамбургера, давления над жидкими смесями $O_2 + Kr$ (4,6%, 10,4% Kr, 13,6% Kr, 23,9% Kr, 43,2% Kr, 50,5% Kr) в интервале температур 90—99°K.
2. Проведено численное интегрирование экспериментальной кривой $p = f(N)$ по методу Рунге, разработанному Кричевским и Казарновским, и вычислены составы паровой фазы для изотерм 90, 92, 94, 96, 98 и 100°K.

3. Методом графической интерполяции опытных данных, представленных в графике $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, вычислены значения A и B , позволяющие по уравнению $\lg p \text{ мм Hg} = A + B/T$ вычислить общее давление над жидкой смесью $O_2 + Kr$ заданного состава.

4. Показано, что система $O_2 + Kr$ принадлежит к числу регулярных растворов, введенных в термодинамику Гильдебрандом. Состав жидкой и газовой фаз могут быть до концентрации 20–25% Kr в жидкости вычислены по уравнению:

$$\lg \frac{p'}{p_1^0 N_1} = \frac{k}{T} N_2^2.$$

Коэффициент k в приведенном уравнении равен в среднем 30. В заключение выражаем благодарность доктору химических наук И. Р. Кричевскому за ряд ценных указаний и интерес, проявленный им к настоящей работе.

Москва
Всесоюзный электротехнический
институт

Поступило в редакцию
9 июля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Dodge, Dunbar, J. Am. Chem. Soc., **49**, 591, 1927.
2. Н. С. Торочешников, Techn. Phys. USSR, **4**, 337, 1937.
3. М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский и Г. Гурвич, Журнал физич. химии, **13**, 1684, 1939.
4. T. T. H. Verschoyle, Phil. Trans., **A 230**, 189, 1931.
5. T. T. H. Verschoyle u. F. A. Freeth, Proc. Roy. Soc., **A 130**, 453, 1931.
6. M. Ruheman, A. Fedoritenko, Techn. Phys. USSR, **4**, 1, 1937.
7. L. Meyer, Z. physik. Chem., **A 175**, 275, 1936.
8. F. Steckel, Phys. Z. Sowjet, **8**, 337, 1935.
9. A. Holst, L. Hamburger, Z. physik. Chem., **91**, 513, 1919.
10. P. Bourbo, J. Jschkin, Phys. Z. Sowjet, **10**, 271, 1936.
11. B. H. Sage, W. N. Lacey, I. G. Schaafsman, Ind. Eng. Chem., **26**, 103, 214, 1934.
12. M. Ruheman, N. Zinn, Phys. Z. Sowjet, **12**, 389, 1937.
13. M. Ruheman, Proc. Roy. Soc., **171**, № 994, 121, 1939.
14. Кричевский и Казарновский, Журнал физич. химии, **5**, 1222, 1934.
15. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **51**, 66, 1929.
16. M. V. Stackelberg, Z. physik. Chem., **A 170**, 262, 1934.

СОДЕРЖАНИЕ АММИАКА В СЖАТЫХ ВОДОРОДЕ И АЗОТЕ В РАВНОВЕСИИ С ЖИДКИМ АММИАКОМ

И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова

При исследовании равновесия жидкость—пар в системах аммиак—водород¹, аммиак—азот² и аммиак—водород—азот³ преимущественное внимание было уделено изучению составов жидких фаз. Составы газовых фаз в указанных выше равновесиях изучены несравненно хуже, и мы располагаем лишь данными Ларсона и Блека⁴, определивших содержание аммиака в 1:3 азото-водородной смеси при температурах между -22° и $+20^{\circ}$ и давлениях до 1000 атм.

Чтобы восполнить этот пробел, нами изучено содержание аммиака в водороде и азоте при температурах от 0° до 75° и давлениях до 300 атм в равновесии с жидким аммиаком.

Экспериментальная часть

Для работы нами применялись продажные жидкий аммиак, азот с примесью 0,3% и водород с примесью 0,4% кислорода.

Газ—азот или водород—приводился в соприкосновение с жидким аммиаком в стальном автоклаве емкостью около 0,5 л (рис. 1).

Жидкий аммиак подавался в автоклав самотеком из опрокинутого баллона через вентиль *a*. Уровень жидкости определялся при помощи стального капилляра, пропущенного через тройник в автоклав. жидкий аммиак, подошедший к капилляру,

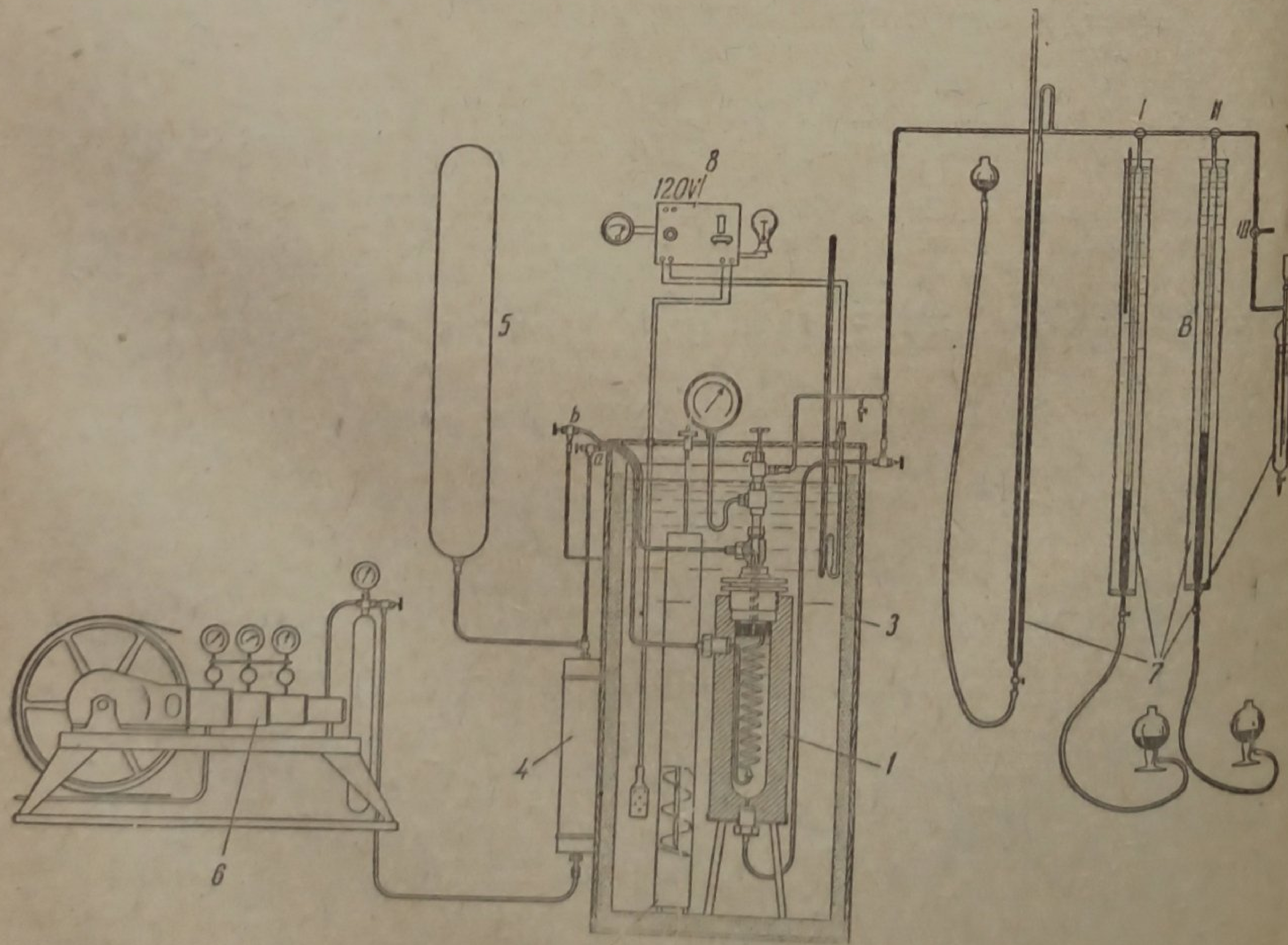


Рис. 1. Установка для определения содержания аммиака в сжатых газах

можно было выпустить через вентиль *b* и наблюдать его в стеклянной трубке, присоединенной к вентилю.

Газ нагнетался компрессором через вентиль *a* и идущий от него капилляр, который доходил почти до дна автоклава и загибался вверх. На загнутый конец был свободно подвешен стеклянный змеевик, проходя по которому, газ усиленно перемешивал жидкий аммиак, насыщал его и сам насыщался его парами. Газ выходил в атмосферу через вентиль *c*. Предохранителем от уноса капель жидкого аммиака служил фильтр из мелкой железной сетки, помещенной вверху автоклава.

Давление в аппарате измерялось с точностью до ± 2 атм, проверенным в Палате мер и весов специальным аммиачным манометром Бурдона.

Автоклав находился в водяном термостате, снабженном электрическим нагревателем, толуоловым терморегулятором и винтовой мешалкой.

Во избежание конденсации паров аммиака в тех случаях, когда температура опыта была выше комнатной, уровень воды в термостате доходил до иглы выходного дросселирующего вентиля *c*.

Температура в термостате поддерживалась постоянной с точностью до $\pm 0,05^\circ$ при 25° и $\pm 0,1^\circ$ при 50° и 75° .

Через наполненный жидким аммиаком автоклав продолжительное время медленно пропускался нагнетаемый компрессором газ под постоянным нужным давлением. Затем прекращали пропускание газа, оставляли на некоторое время систему в покое и переводили на анализ пробу газовой фазы через вентиль *c* в бюретки со ртутью. После замера давления и объема проба газа медленно пропускалась через поглотители с серной кислотой. Избыток кислоты оттитровывался щелочью из микробюретки с делениями на $0,01 \text{ см}^3$.

Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание аммиака в сжатых водороде и азоте, находящихся в равновесии с жидким аммиаком

Давление в атм	Молярная доля аммиака							
	водород				азот			
	0°	25°	50°	75°	0°	20°	50°	75° C
100	0,056	0,104	0,188	0,307	0,058	0,095	0,211	0,386
150	0,040	0,082	0,148	0,215	0,044	0,077	0,168	0,304
200	0,030	0,063	0,123	0,168	0,042	0,066	0,141	0,253
250	0,024	0,055	0,111	0,138	0,039	0,059	0,127	0,223
300	0,022	0,045	0,107	0,122	0,036	0,056	0,122	0,208

Обсуждение результатов

Электростатическая теория⁵ растворов полярного пара в неполярном газе приводит к уравнению⁶:

$$\lg \frac{f_1^0}{k_2} = \frac{N\mu^2}{a^3} \cdot \frac{P_0}{2,303 RT (v_1^0 + P_0)}, \quad (1)$$

где f_1^0 и v_1^0 — соответственно летучесть и молярный объем чистого газа, P_0 — его молекулярная поляризация, k_2 — коэффициент Генри для пара в его растворе в газе, μ — дипольный момент молекулы пара, a — радиус сферы, в центре которой расположен точечный диполь; R — газовая постоянная ($8,313 \cdot 10^7$ эрг/град.); N — число Авогадро ($6,06 \cdot 10^{23}$); T — абсолютная температура.

Значения летучести и объемов для водорода и азота взяты нами из работ Деминг и Шуп⁷. Молекулярная поляризация водорода⁸ равна $2,11 \text{ см}^3$, а азота⁹ — $4,349 \text{ см}^3$.

Коэффициент Генри k_2 для аммиака в его растворе в водороде или азоте вычисляется по данным табл. 1, 2 и 3 с внесением небольшой поправки на понижение летучести жидкого аммиака вследствие растворения в нем водорода¹ или азота².

Таблица 2
Летучесть насыщенного пара аммиака

$t^{\circ} \text{C}$	Давление в атм	Летучесть в атм	$t^{\circ} \text{C}$	Давление в атм	Летучесть в атм
-20	1,8774	1,83	25	9,8955	8,88
0	4,2380	4,05	50	20,059	17,04
20	8,4585	7,65	75	36,626	29,03

Значения летучести жидкого аммиака при температурах -20° и 0° взяты нами из работы Рендалля и Сосник¹⁰, а для других температур вычислены нами по данным Битти и Лоуренс¹¹ и Кейес¹².

Из рис. 2 видно, что полученные нами данные удовлетворительно передаются уравнением (1). Отклонения экспериментальных точек от прямой (за исключением трех) не превышают в худшем случае 10—15%.

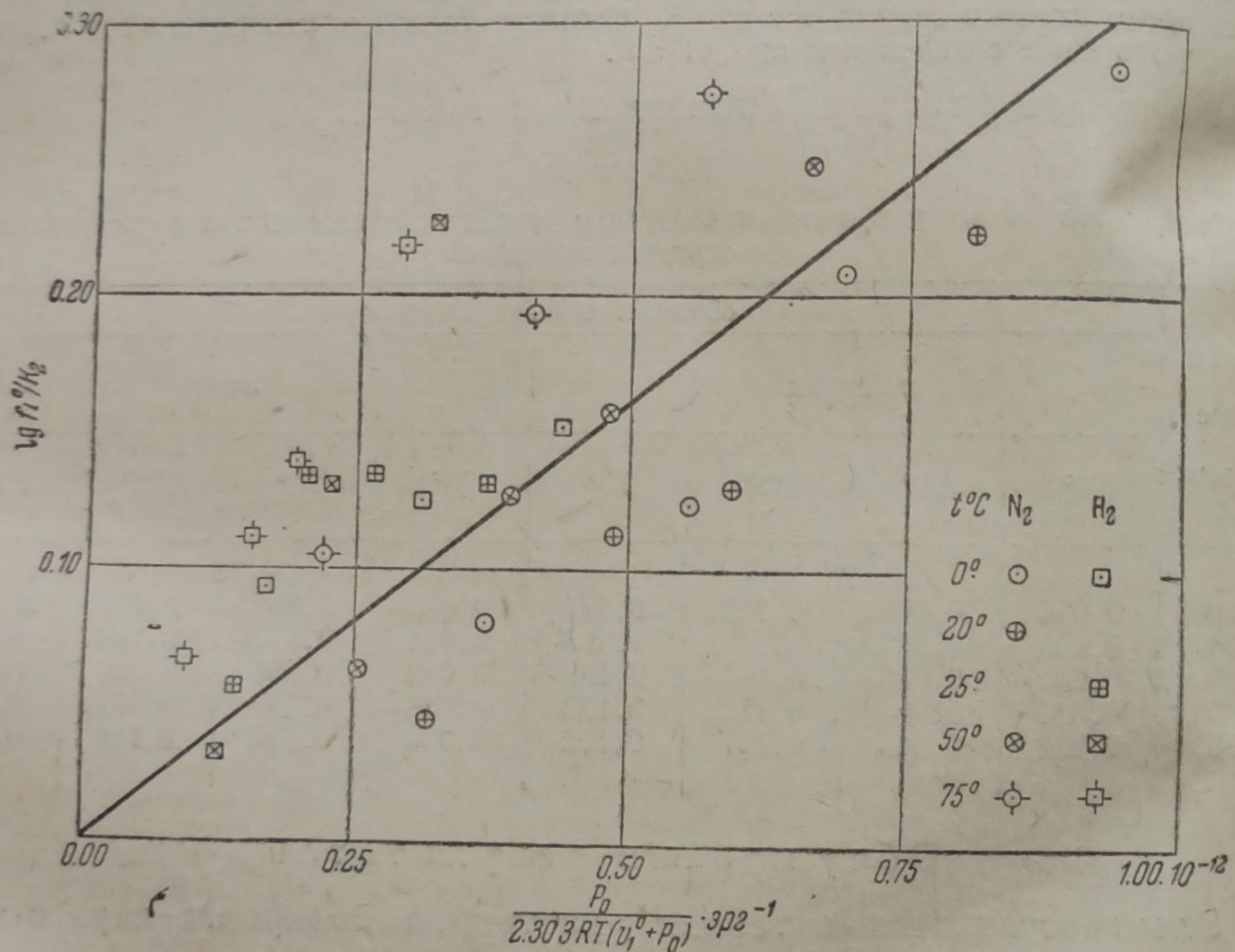


Рис. 2. Содержание аммиака в сжатых водороде и азоте в равновесии с жидким аммиаком

Таблица 3
Летучесть жидкого аммиака в атм

Давление в атм	-20°	0°	20°	25°	50°	75°C
100	2,071	4,533	8,497	9,750	18,64	31,15
200	—	—	9,516	10,91	20,74	34,68
300	2,655	5,753	10,60	12,14	23,06	38,68
400	—	—	12,80	13,52	25,49	42,36
500	—	—	13,14	15,02	28,19	46,79
600	3,858	8,219	14,56	16,61	31,10	51,18
700	—	—	16,13	18,37	34,25	56,16
800	—	—	17,86	20,31	37,48	61,35
900	—	—	19,75	22,43	41,10	66,89
1000	6,344	13,24	21,90	24,80	45,03	72,86

Значение $N\mu^2/a^3$, вычисленное по наклону прямой, равно $3,20 \cdot 10^{11}$ эрг.

Растворы аммиака в водороде и азоте несравненно более концентрированные, чем рассмотренные нами в предыдущей работе⁷ растворы водяного пара в этих и других газах, и вероятно, что большая величина ошибки вызвана взаимодействием диполей между собой, не учитываемым уравнением (1).

Выводы

Определено содержание аммиака в равновесии с жидким аммиаком в водороде и азоте при температурах от 0° до 75° и давлениях до 300 атм.

Показано, что электростатическая теория полярного газа в неполярном паре подтверждается полученными данными.

Москва
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило в редакцию
15 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Ипатьев и В. П. Теодорович, Журнал общ. химии, **2**, 305, 1932; R. Wiebe a. T. H. Tremearne, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2357, 1934; R. Wiebe a. V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1984, 1937.
2. R. Wiebe a. T. H. Tremearne, J. Am. Chem. Soc., **55**, 975, 1933; R. Wiebe a. V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1984, 1937.
3. A. T. Larson a. C. A. Black, Ind. Eng. Chem., **17**, 715, 1925.
4. A. T. Larson a. C. A. Black, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1015, 1925.
5. J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **2**, 351, 1934; A. R. Martin, Phil. Mag., **8**, 547, 1929; Trans. Far. Soc., **30**, 759, 1934, R. P. Bell, J. Chem. Soc., **139**, 1371, 1931; Trans. Far. Soc., **27**, 797, 1931; **30**, 773, 1934.
6. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журнал физич. химии, **13**, 106, 1939, Acta Physicochimica URSS, **10**, 199, 1939.
7. W. E. Deming a. L. E. Shupe, Phys. Rev., **37**, 638, 1931; **40**, 848, 1932.
8. H. H. Uhlig, J. G. Kirkwood a. F. G. Keyes, J. Chem. Phys., **1**, 155, 1933.
9. A. Michels, A. Jaspers a. P. Sanders, Physica, **1**, 627, 1934.
10. M. Randall a. B. Sosnick, J. Am. Chem. Soc., **50**, 967, 1928.
11. J. A. Blattie a. C. K. Lawrence, J. Am. Chem. Soc., **52**, 6, 1930.
12. F. G. Keyes, J. Am. Chem. Soc., **53**, 965, 1931.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
В. И. Веселовский, Поляризационная емкость и адсорбционные свойства серебряного электрода	1543
Б. Марков, и В. Калитова, Зависимость выхода магния по току от содержания хлористого магния в расплаве при электролизе расплавленного карналита	1559
Н. П. Каняев и Е. А. Шилов, Кинетика бромирования непредельных соединений. I. Бромирование натрий- <i>m</i> -анизолсульфокислоты в водном растворе	1563
И. Е. Неймарк, Л. П. Кулешина, М. В. Поляков, Кинетика медленного окисления водорода	1581
Ф. И. Березовская и Е. К. Варфоломеева, Кинетика образования солей замещенного аммония ароматического ряда в связи с электрохимическим характером и положением заместителя	1586
О. М. Тодес и П. В. Мелентьев, Теория теплового взрыва. II. Тепловой взрыв для мономолекулярных реакций	1594
Г. Л. Натансон, О механизме фотохимического разложения хлористого нитрозила	1610
С. В. Натансон, Исследования в области оптической сенсibilизации галогидных солей серебра. VII. Спектральная чувствительность и спектр поглощения сенсibilизированных слоев бромистого серебра	1620
З. Я. Берестнева и В. А. Каргин, Адсорбция электролитов на высокоочищенных гелях Al_2O_3 и Fe_2O_3	1625
М. Баранаев, Связь между поверхностной энергией жидкостей и коэффициентами аккомодации	1635
Н. И. Глазов, Влияние адсорбционных слоев поверхностно активных веществ на скорость испарения воды. III	1642
А. С. Адмитов, О механических (упруго-вязких) свойствах, возникновении и разрушении поверхностной структуры тонких слоев глиаина	1646
А. Ахматов и Е. Павлова, Об изменении межфазного потенциала при фотохимическом распаде монослоев глиаина	1657
М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский, и И. Г. Гурвич, Растворимость газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях. I	1669
В. Г. Фастовский и И. Г. Гурвич, Исследование равновесия жидкость—пар бинарной системы кислород—криптон	1680
И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Содержание аммиака в сжатых водороде и азоте в равновесии с жидким аммиаком	1690

Технические редакторы Ал. Сокольский и О. Подобедова

Сдано в набор 26/X 1939 г. Подписано к печати 27/XII 1939 г. Тираж 2600 экз
 Формат 70 × 108 в $\frac{1}{16}$ 9 $\frac{1}{2}$ п. л. по 70 т. зн. Уполн. Главлита № А-21408. АНИ №1841.
 Зак. 1347.

18-я типография треста «Полиграфкнига». Москва, Шубинский пер., д. 10.