

ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРА РАСПЛАВЛЕННОГО КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

Н. В. Соломин

Для разработки рациональной технологии прозрачного кварцевого стекла необходимо знать вязкость кварцевого стекла в широком температурном интервале. Изучение этого свойства представляет также теоретический интерес, так как дает возможность приблизиться к установлению строения расплавленной кремнекислоты и силикатных стекол. Однако до сих пор известны исследования вязкости прозрачного кварцевого стекла только в интервале размягчения, по методу растяжения нити. Я имею в виду работу Воларовича и Леонтьевой [1] и неопубликованную работу Рабинович [2].

Препятствием к определению вязкости расплавленной SiO_2 служили главным образом экспериментальные трудности, в первую очередь высокая температура опыта.

Метод измерения и аппаратура

Температурный интервал измерений был выбран в соответствии со следующими соображениями.

1. Расплав не должен кристаллизоваться. Для этого нижний предел температурного интервала измерений должен лежать вблизи температуры плавления кристобалита, которая по последним определениям равна 1729° [3].

2. Верхняя температура опыта не должна лежать выше $2000-2100^\circ$, так как при более высоких температурах упругость пара кремнекислоты достигает весьма значительной величины [4]. Кроме того, при более высоких температурах усиливается эффект образования пузырей как в самом расплаве, так и в контакте расплава со стенками сосуда и погруженных в расплав деталей. Это явление искажает результаты измерений. Поэтому мы также отказались от вакуума. Проведение опытов при атмосферном давлении дало возможность достаточно точно измерять температуры оптическим способом.

Для измерения вязкости был выбран принцип коаксиальных цилиндров. Весьма важной являлась задача подбора материала для тигля и особенно для вращающегося цилиндра. После ряда опытов в качестве материала тигля был выбран графит, причем исходным материалом служил электродный уголь, из которого вытачивался тигель (внутренний диаметр около 35 мм). Последний графитировался в самом приборе посредством предварительного обжига при температуре $2400-2500^\circ$. При таком обжиге из стенок тигля улетает значительная часть примесей. Однако от применения графита или угля для изготовления вращающегося тела пришлось отказаться вследствие того, что при соприкосновении расплавленной кремнекислоты с углеродом происходит выделение пузырей углекислого газа. В виду больших градиентов скорости в жидкости вблизи поверхности вращающегося тела, указанное явление вносит погрешность в результаты опытов, что следует, в частности, из ряда работ, посвященных измерению вязкости расплавленных металлургических шлаков [5]. В одной из последних работ по измерению вязкости шлаков при температурах до 1650° для изготовления вращающегося тела был использован винтеркорунд [6], но, очевидно, что растворение Al_2O_3 в шлаке имело место и не могло не отразиться на результатах измерения. В нашем приборе вращающееся тело изготовлялось из вольфрама, причем нижняя утолщенная цилиндрическая часть (диаметром приблизительно 7,5 мм) изготовлялась из вольфрамового бруска на шлифовальном станке и припаивалась молибденом к вольфрамовому стержню (диаметром приблизительно 4,5 мм) при помощи атомно-водородной дуги с вольфрамовыми электродами.

В качестве нагревательного устройства применялась несколько измененная угольная печь, описанная ранее [7]. Схема прибора показана на рис. 1.

Испытуемое стекло находится в тигле 18, установленном на подставке 19 (угольная труба). Вращающееся вольфрамовое тело 11 укреплено в трубке 7 при помощи стальной проволоки 10, благодаря которой вращающаяся система является эластичной и обладает свойством самоцентрировки относительно тигля 18. В этом отношении прибор построен

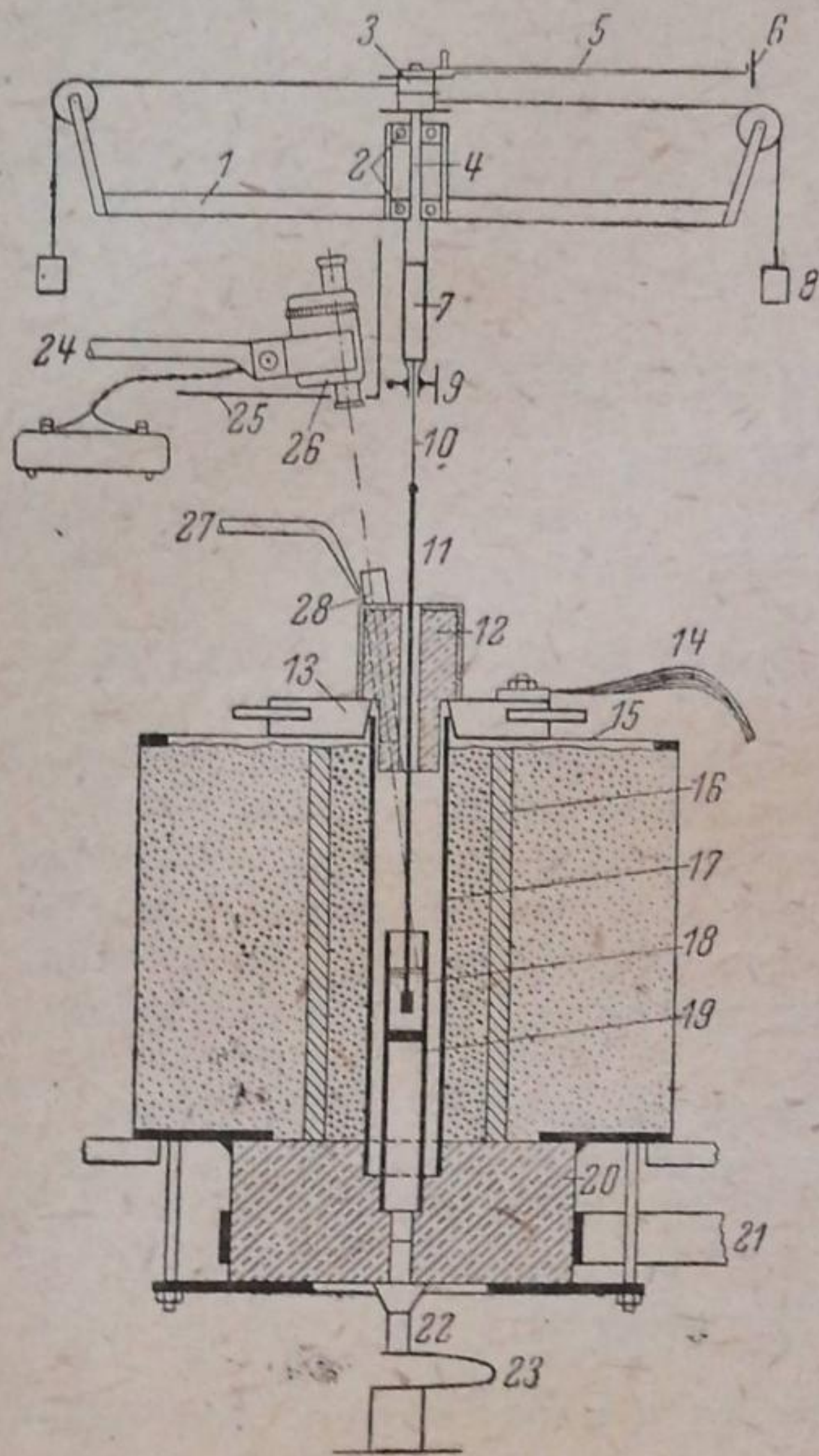


Рис. 1

по принципу вискозиметра Гребенщикова [8] с тем, однако, различием, что здесь стальная проволока 10 не служит для измерений. Эластичность оси была необходима в связи с невозможностью удовлетворительно центрировать вращающееся тело на жесткой оси вследствие большой длины последней и небольших ее искривлений при действии высокой температуры и частичной карбонизации вольфрама.

Проволока 10 может перемещаться по вертикали в трубке 7 и закрепляться винтом 9. Трубка 7 жестко укреплена на оси 4, вращающейся в шарикоподшипниках 2 под влиянием грузов 8, раскручивающих катушку 3. Стрелка 5 со шкалой 6 (показанной в профиль) служит для измерения угловых скоростей вращения оси при высоких значениях вязкости испытуемого расплава. Вся вращающаяся система укреплена на основании 1, которое может перемещаться и закрепляться в горизонтальной плоскости.

Нагревателем в печи служит угольная труба 17. Между угольными трубами 17 и 16 насыпан молотый древесный уголь, а между трубой 17 и кожухом печи — инфузорная земля. Ток подводится к нагревателю двояким образом: снизу — от шины 21 через графитовый электрод 20; сверху — от гибкого кабеля 14 через охлаждаемый водой металлический электрод 13. Все пространство печи вокруг нагревателя герметизировано. Для того чтобы верхний электрод 13 мог все время следовать за температурными изменениями высоты нагревателя без ухудшения контакта и без нарушения герметики изолированной части печи, применена эластичная мембрана 15, выполненная из тонкого листового асбеста, пропитанного раствором

римым стеклом. Нижнее отверстие печи закрывается пробкой 22, которая прижимается пружиной 23.

Температурный режим печи регулировался с точностью $\pm 5^\circ$, при помощи аппаратуры, описанной ранее [7]. Температура измерялась прецизионным оптическим пирометром 26 с исчезающей нитью, который предварительно проверялся по прибору, градуированному Всесоюзным институтом метрологии и стандартов. Пирометр укреплялся на стойке печи при помощи держателя 24. Измерение температуры производилось через отверстие в графитовой пробке 12. Это отверстие, в промежутках между измерениями, закрывалось пробкой 28. Для того чтобы исключить искажение результатов измерения температур, вызываемое конденсацией паров кремнекислоты и других веществ, в отверстии, в последнее через трубку 27 вдувалась струя водорода во время каждого измерения температуры. Путем изменения силы струи водорода была установлена независимость результатов измерений от количества поступающего в печь водорода, по крайней мере во взятых пределах интенсивности струи. Измерения температуры без струи водорода давали сильно пониженные результаты.

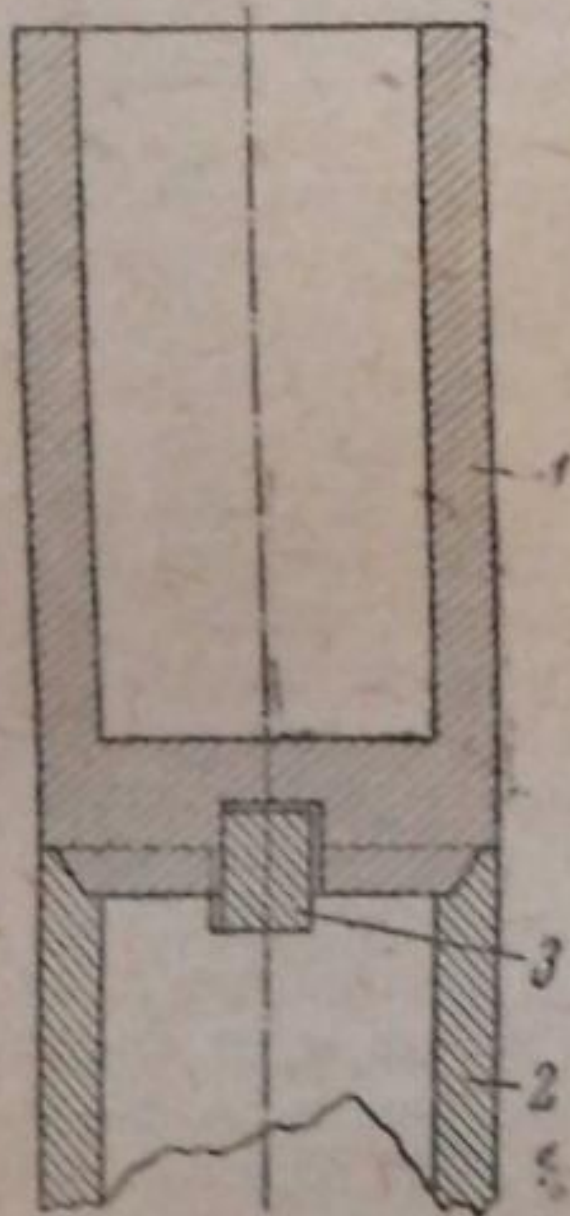


Рис. 2

Весь прибор помещался в вытяжном устройстве, причем наблюдатель отделялся от него щитком 25 с отверстием.

На рис. 2 показан способ установки тигля в вискозиметре: тигель 1 устанавливается в конусную заточку подставки (угольной трубы) 2 и удерживается от вращения поперечной шпонкой 3.

Оптимальная высота расположения тигля в печи была найдена путем измерения распределения температур вдоль оси печи.

Благодаря возможности точно устанавливать задаваемый электрический режим и хорошим контактам, удавалось добиваться постоянства температур в печи с точностью $\pm 7^\circ$ в интервале температур 1700—2000°.

Прибор градуировался с помощью раствора канифоли в трансформаторном масле. Вязкость градуировочной жидкости определялась методом падения шариков по Стоксу. Опыт производился обычным путем [8]. Вычисление вязкости производилось по формуле Стокса с поправками Ладенбурга

$$\eta = \frac{2gr^2(D-d)}{9v \left(1 + \beta \frac{r}{R}\right) \left(1 + \gamma \frac{r}{H}\right)},$$

где D — плотность материала шарика в г/см³; d — плотность жидкости в г/см³; r — радиус шарика в см; g — ускорение силы тяжести в см/сек²; v — скорость падения шарика в см/сек; R — радиус цилиндрического сосуда; H — высота уровня жидкости в сосуде; β — постоянная, равная 2,4.

Величина γ была принята равной 3,3 [9].

Хотя Лилли на основании своих экспериментов пришел к выводу о неидентичности величин вязкости, измеряемой способом коаксиальных цилиндров (рассчитанной по формуле Стокса) и способом падения шарика (рассчитанной по формуле Стокса) [10], однако исследования Воларовича и Толстого [11, 12] и работы Дерягина и Хананова [13, 9] показали удовлетворительное совпадение величин вязкости, измеренной этими двумя способами. Несколько повышенные величины вязкости, полученные в последней работе, можно объяснить растворением в стекле силиката алюминия из стенок сосуда.

После того как была измерена вязкость градуировочной жидкости, а также определены скорости вращения вращающегося тела в той же жидкости при той же температуре, была вычислена константа прибора. Температурная поправка полученной таким путем константы прибора была вычислена по формуле, выведенной из уравнения момента для случая коаксиальных цилиндров:

$$K_t = \frac{K_0 R_t r_t (R_0^2 - r_0^2)}{R_0 r_0 (R_t^2 - r_t^2)},$$

где K_t — константа при температуре опыта; K_0 — константа при 20° С; R_0 — первоначальный радиус внешнего цилиндра; R_t — радиус последнего при температуре опыта; r_0 — первоначальный радиус вращающегося тела; r_t — радиус последнего при температуре опыта.

Оказалось, что даже для температуры 2000° К составляла всего 0,5% и поэтому могла не приниматься во внимание.

Величина трения в подшипниках определялась по описанному в работе Воларовича [12] способу. Оказалось, что эта поправка соответствует нагрузке 2,6 г с колебаниями, не превышавшими $\pm 0,15$ г.

Такое постоянство трения объясняется отсутствием постепенного нагревания подшипников в процессе измерений в отличие от того, что имеет место в ряде других современных конструкций вискозиметров.

Измерения

В качестве материала для исследования был взят уральский прозрачный кварц месторождения „Разъезд 76“. Кварц дробился на куски диаметром 10—15 мм. Отбирались совершенно прозрачные и бесцветные куски и дробились в стальной дробилке. Для опыта отсеивались зерна диаметром около 1 мм. Эти зерна подвергались магнитной очистке и весьма тщательной промывке соляной кислотой и водой.

Анализ примесей кварца, выполненный в Институте стекла (Огородниковой), дал следующий результат: $Al_2O_3 = 0,01\%$; $Fe_2O_3 = 0,000\%$; $CaO + MgO = 0,00\%$. Качественный анализ на щелочи показал их отсутствие. Таким образом мы имели дело с весьма чистым материалом.

Для предотвращения загрязнения кварца во время нагревания печи, зерна кварца помещались в стаканчик с крышкой, сделанный из прозрачного кварцевого стекла, сплавленного из того же кварца. Общее количество загруженного материала было таким (75,5 г), чтобы после расплавления высота уровня кварцевого стекла в тигле была равна 40 мм. Затем стаканчик загружался в графитовый тигель. После этого производился нагрев печи; при этом вращающееся тело находилось в печи над тиглем. После расплавления загруженной порции кварца, вращающееся тело погружалось в тигель и проволока подвеса закреплялась в нижнем положении. Далее, обычным путем производились измерения вязкости, причем измерялось либо время полного оборота, либо время, соответствующее $1/20$ оборота. В последнем случае измерялось время прохождения конца стрелки между двумя отметками на шкале.

Для установления роли изменений химического состава расплава в процессе измерений мы произвели ряд измерений при постоянной температуре (1940)° С, которая поддерживалась в течение часа. За это время не произошло заметных изменений вязкости.

При вычислении глубины погружения учитывались температурные изменения длины стержня погружаемого тела и высоты подставки. Правильность положения погруженного тела в испытуемом стекле контролировалась после измерений и охлаждения печи вместе с тиглем и погруженным в него телом.

Так как пузырьки газа, остающиеся в стекле во время сплавления, не могли выйти из расплава вследствие высокой вязкости последнего, то необходимо было оценить влияние этого фактора на результаты измерения. Для этого мы измерили под микроскопом количество и объем пузырьков газа в остывшем стекле, а затем подсчитали площадь сечения пузырьков газа, приходящуюся в среднем на единицу площади любого сечения жидкости.

После введения соответствующих температурных поправок оказалось, что в расплавленном стекле объем газа составлял 1,95% объема стекла, а площадь сечения пузырей в среднем составляла 0,23% сечения жидкости. Последняя цифра может характеризовать ослабление каждого сечения жидкости. Вследствие незначительности этой поправки ею можно пренебречь.

Результаты измерений

Результаты измерений приведены в табл. 1 и на рис. 3. Кривые в интервале температур до 1450° на этой диаграмме представляют результаты Воларовича и Леонтьевой [1], пересчитанные нами по формуле Лилли [14], которую следует предпочесть примененной авторами формуле Инглиша.

Наши результаты оказалось возможным объединить с результатами Воларовича и Леонтьевой уравнением Таммана-Фельчера. После вычисления постоянных этого уравнения (в пределах от $\lg \eta = 4$ до $\lg \eta = 12$) получаем уравнение в следующем виде:

$$\lg \eta = \frac{2074}{t - 182} - 6,991,$$

где t — температура в °С.

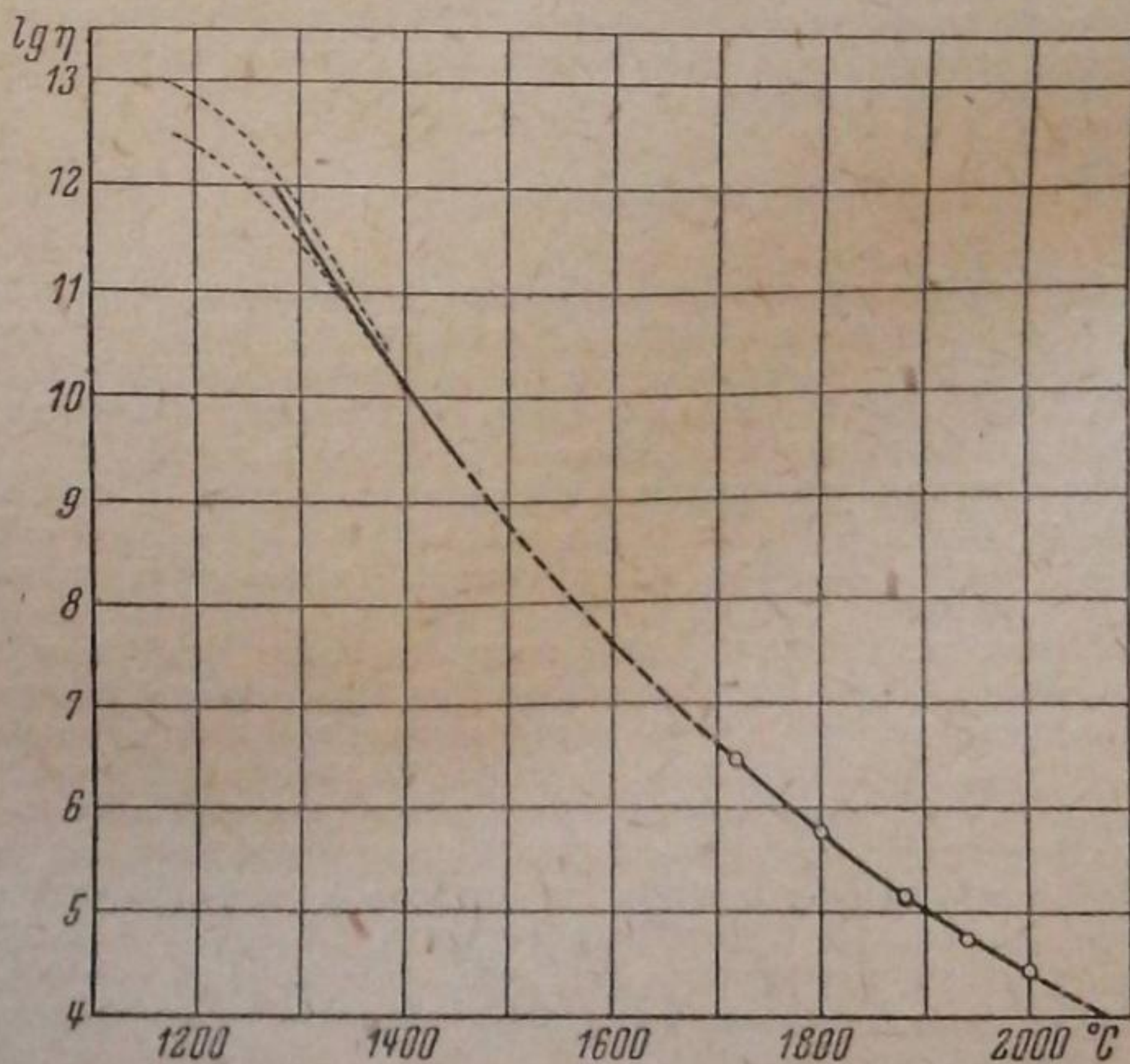


Рис. 3

Решая это уравнение относительно t , получаем:

$$t = \frac{2074}{\lg \eta + 6,991} + 182.$$

Сравнение значений, вычисленных по последней формуле, с измеренными величинами дано в табл. 2, где для температур 1800 и 1880° взяты средние значения вязкости из двух измерений.

Перегиб кривой логарифма вязкости вблизи значения $\lg \eta = 12$, найденный Воларовичем и Леонтьевой, является обычным для нестабилизированных стекол; однако, у обычных стекол он лежит вблизи $\lg \eta = 13$. Это различие может быть объяснено либо пониженной скоростью установления равновесия в кварцевом стекле по сравнению с обычными стеклами, либо кратковременностью опытов.

В табл. 3 приводятся интерполированные значения температуры.

Таблица 2

$\lg \eta$	t измеренная	t вычисленная	Δt
4,45	2000	1995	- 5
4,75	1940	1948	+ 8
5,155	1880	1890	+10
5,75	1800	1810	+10
6,47	1720	1722	+ 2
9,59*	1440	1434	- 6
10,89**	1350	1343	- 7
11,96**	1270	1278	+ 8

Таблица 3

$\lg \eta$	t
13	1140
12	1275
10	1404
8	1567
6	1780
4	(2071)

Обсуждение результатов

Из результатов измерений следует, что даже при температурах около 2000°С вязкость кварцевого стекла приблизительно в 100 раз больше вязкости обычных стекол во время варки. Это подтверждает ряд соображений, высказанных автором в работе по исследованию процесса плавки прозрачного кварцевого стекла в стержневой печи [15].

Структура расплавленного кварцевого стекла. Большинство исследований, проведенных за последние годы, подтверждает, что не существует принципиальных различий в структуре вещества в расплавленном и стекловидно-затвердевшем состоянии.

Среди различных гипотез о структуре аморфной кремнекислоты в форме прозрачного кварцевого стекла, до недавнего времени наибольшим признанием пользовалось представление Сосмана, согласно которому агрегаты SiO_2 представляют собой цепочки, в которых атомы кремния связаны друг с другом, а атомы кислорода связаны одновременно между собой и с атомами кремния [16]. Эта схема обладает рядом недостатков и, в частности, противоречит высокой химической стойкости стекловидной кремнекислоты. В последнее время Уоррен посредством рентгеноструктурного анализа установил, что затвердевшее кварцевое стекло представляет собой сплошную пространственную беспорядочную решетку, состоящую из тетраэдров SiO_4 , связанных друг с другом вершинами [17]. Этим, как будто, подтверждается гипотеза Захариасена [18]. Можно полагать, однако, что так как отдельные агрегаты — полимеры $(\text{SiO}_2)_n$ — существуют в расплаве (что в настоящее время не встречает возражений), то подобные же агрегаты, но большего размера, сохраняются и в затвердевшем кварцевом стекле.

По своему внутреннему строению эти агрегаты как в расплавленном, так и в затвердевшем кварцевом стекле имеют тетраэдрическое строение.

На основании измерений вязкости мы попытались вычислить величину молекулярных агрегатов $(\text{SiO}_2)_n$ в расплавленном и размягченном кварцевом стекле, подобно тому как это сделали для сложных стекол

* Воларович и Леонтьева, образец № 1.

** Воларович и Леонтьева, среднее для двух образцов.

Жиллар и Дюбрюль [19] и для стекловидных SiO_2^* и B_2O_3 — Воларович и Леонтьева [20]. Вычисление производилось по формуле Шеппарда и Хаука [19]:

$$\frac{c_p (Md)^{2/3}}{A} = K,$$

где M — эффективный молекулярный вес, c_p — теплоемкость, d — плотность, A — постоянная, равная 0,0213, K — тангенс угла наклона касательной к кривой $\lg \eta - \frac{1}{T}$:

$$K = \frac{d(\lg \eta)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}.$$

Значения c_p мы брали по Сосману. Последние два значения c_p экстраполированы. Что касается плотности, то имеются только предположения (основанные на косвенных данных) о том, что при некоторых температурах, соответствующих расплавленному состоянию кремнекислоты, существует критическая точка, выше которой плотность снова возрастает [21]¹. Имея в виду очень низкий коэффициент расширения кварцевого стекла, мы условно приняли плотность постоянной, равной 2,2. Расчетные величины и результаты расчетов приведены в табл. 4.

Таблица 4

t	$\frac{1}{T}$	$K \cdot 10^{-4}$	c_p	$M \cdot 10^{-4}$
1275	0,000646	4,25	0,313	6,9
1400	0,0005975	3,88	0,328	5,6
1600	0,000534	3,70	0,346	4,9
1800	0,000482	3,44	0,356	4,2
2000	0,000440	3,12	0,360	3,55

Если считать полученные таким путем данные приблизительно соответствующими действительности, то оказывается, что размер агрегатов $(\text{SiO}_2)_n$ уменьшается вдвое при повышении температуры с 1275° ($n = 1150$) до 2000° ($n = 590$), в то время как для B_2O_3 в том же интервале вязкости получается трехкратное уменьшение эффективного молекулярного веса [20].

Что же касается возможного строения каждого агрегата $(\text{SiO}_2)_n$, то в настоящее время, повидимому, наиболее близкой к действительности является схема Захариасена-Уоррена [17]. Сам Уоррен, говоря о трехмерной решетке, однако дает только двухмерные изображения своей схемы строения стекла. Мы попытались дать трехмерное изображение схемы соединения тетраэдров друг с другом, что представлено на рис. 4, а, где справа представлена схема валентностей такого соединения.

Можно полагать, однако, что анализируя распределение интенсивности почернения своих снимков, Уоррен мог получить представление не о всех имеющихся в стекле группировках атомов, а лишь о тех, которые составляют большинство.

Далее можно предположить, что тетраэдры SiO_4 могут соединяться друг с другом не только вершинами (рис. 4, а), но также ребрами (рис. 4, б) и гранями (рис. 4, в).

Все эти комбинации имеют место, повидимому, как в случае стекловидного, так и в случае расплавленного состояния. Таким образом эти состояния отличаются друг от друга в отношении структуры только величиной агрегатов. При этом следует полагать, что при каждой температуре в стекле существует множество различных размеров агрегатов, и когда мы говорим о величине агрегатов, то имеем в виду только среднее значение для каждой температуры, при условии стабилизации стекла.

Вероятная структура части агрегата $(\text{SiO}_2)_n$ в кварцевом стекле изображена на рис. 5; при этом, повидимому, не только в массе, но и на

¹ На основании этого Зальманг и Гарейс [21] высказали не вполне обоснованное мнение о существовании двух модификаций расплавленного кварцевого стекла.

* В расчетах M для SiO_2 авторы допустили ошибку.

поверхности агрегатов $(\text{SiO}_2)_n$ тетраэдры соединяются друг с другом таким образом, что свободных связей не остается, в противном случае стехиометрический состав кварцевого стекла не отвечал бы формуле SiO_2 .

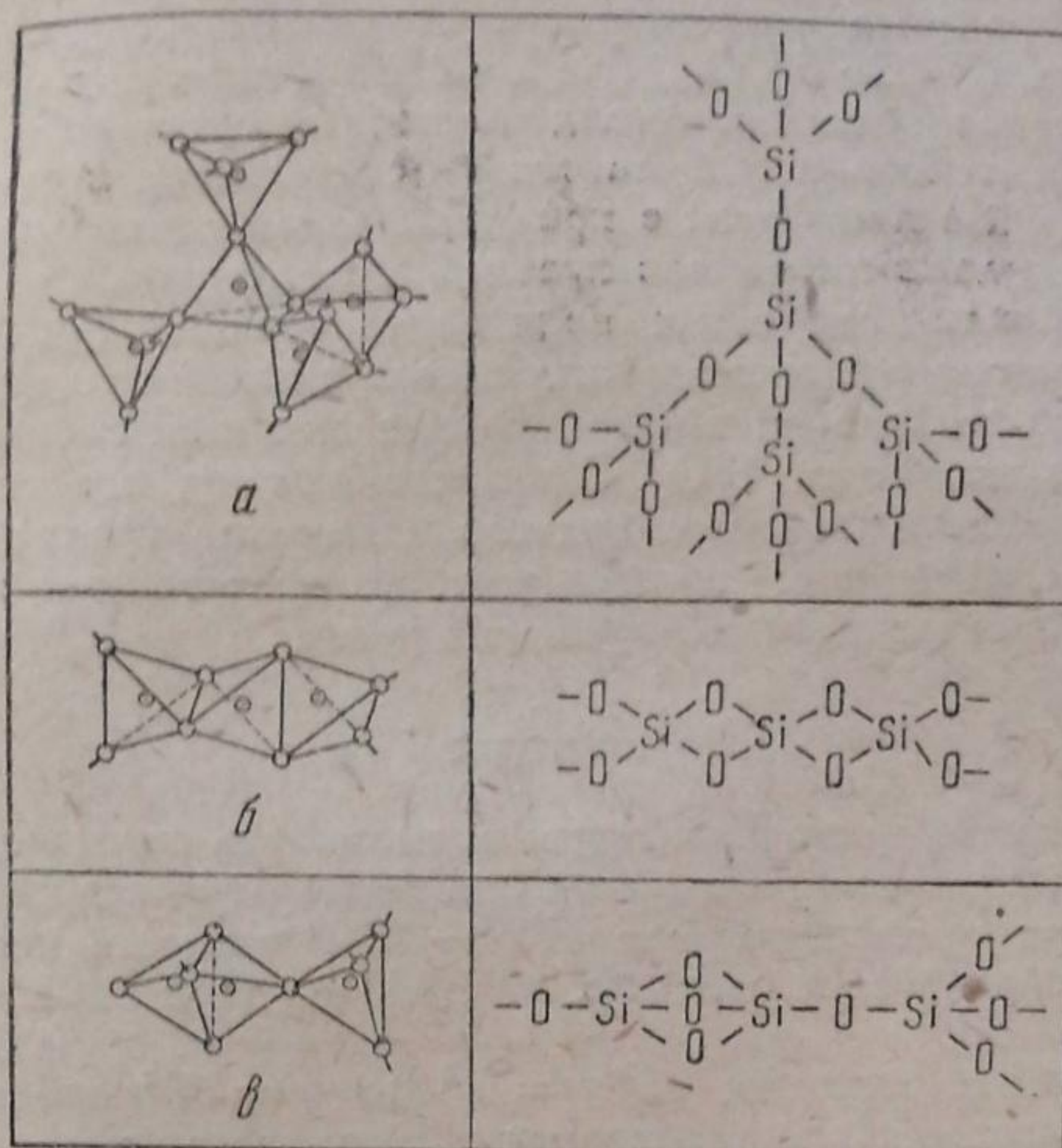


Рис. 4

Относительно кварцевого стекла в переохлажденном состоянии (ниже 1729°) следует сделать оговорку, что описанная выше структура является идеальным случаем, имеющим место только при весьма быстром охлаждении. При медленном охлаждении или в результате выдерживания кварцевого стекла при температурах, лежащих ниже 1729° , в некоторых участках агрегатов возникают кристаллические центры, сначала в виде амикроскопических кристаллов кристобалита. Эти центры затем начинают расти, если условия благоприятствуют этому, причем, в зависимости от температурных условий, эти кристаллы могут превращаться в другие кристаллические модификации кремнекислоты. Общая концентрация кристаллической фазы, в зависимости от температуры и времени, может колебаться в пределах от весьма малых величин до 100% .

Значительная величина агрегатов $(\text{SiO}_2)_n$, их сложность и взаимные переплетения хорошо объясняют высокую вязкость и низкий коэффициент расширения кварцевого стекла. Далее, тетраэдрический характер сочетания атомов Si и O объясняет высокую химическую устойчивость кварцевого стекла и кристаллических модификаций кремнекислоты.

Чрезвычайно значительное понижение вязкости и увеличение коэффициента расширения кварцевого стекла, вызываемое введением в него металлических окислов, в первую очередь окислов щелочных металлов, можно объяснить частичным разрушением агрегатов $(\text{SiO}_2)_n$ при химическом взаимодействии их с окислами металлов, в результате чего, по видимому, образуются силикаты типа $x\text{R}_m\text{O}_n \cdot y\text{SiO}_2$, частично диссоциированные на ионы. Здесь следует подчеркнуть, что среди подобных

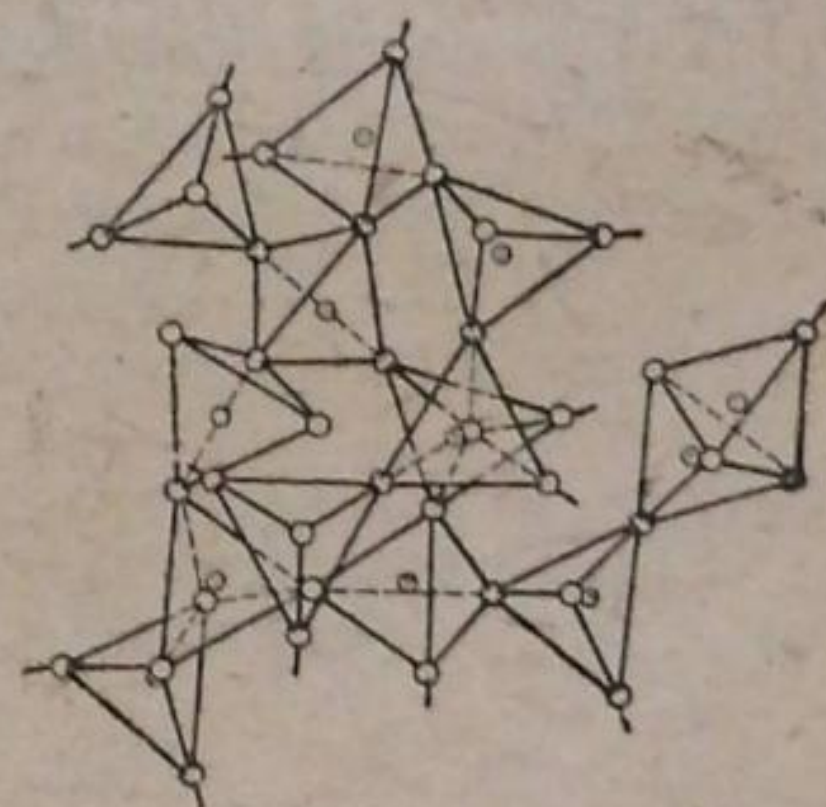


Рис. 5

соединений, в противоположность утверждениям Аппена [22], значительное место занимают, повидимому, и определенные соединения типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ и т. п., соответственно взглядам представителей школ Тернера, Гребенщикова [23] и др. Следует полагать только, что и подобного рода определенные соединения представляют собой агрегаты типа $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)_n$, $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)_n$ и т. п.; тогда отпадает кажущееся противоречие этих взглядов с результатами работ Уоррена [24], так как внутри такого агрегата могут сохраняться и тетраэдрическое строение (натрий связывается с кремнием через кислород), и основные параметры расположения атомов кремния и кислорода.

Агрегаты силикатов в их недиссоциированной (на ионы) части, вероятно, во много раз меньше агрегатов в чистом кварцевом стекле, и их распад при повышении температуры должен идти значительно интенсивнее распада агрегатов SiO_2 . Этим, повидимому, и объясняются низкая вязкость расплавленных силикатов и высокие градиенты вязкости последних при изменении температуры, по сравнению с аналогичными свойствами расплавленного кварцевого стекла.

Выводы

1. Построена аппаратура, дающая возможность производить измерения вязкости расплавленных веществ при температурах до $2000\text{--}2200^\circ\text{C}$.
2. В температурном интервале $1720\text{--}2000^\circ$ вязкость чистого кварцевого стекла колеблется в пределах от $2,83 \cdot 10^4$ (при 2000°) до $2,94 \cdot 10^6$ пуазов (при 1720°).
3. В интервале вязкости от $\eta = 10^4$ до $\eta = 10^{12}$ зависимость вязкости кварцевого стекла от температуры выражается уравнением (с точностью $\pm 10^\circ$):

$$\lg \eta = \frac{2074}{t - 182} - 6,991.$$

4. Расплавленное кварцевое стекло, повидимому, состоит из агрегатов, включающих n атомов кремния и $2n$ атомов кислорода; в температурном интервале $1300\text{--}2000^\circ$ величина n равняется нескольким стам и находится в обратной зависимости от температуры.

5. По своей внутренней структуре каждый агрегат, вероятно, представляет собой сочетания тетраэдров Si—O , соответственно представлениям Захарьасена-Уоррена.

Акад. И. В. Гребенщикова, а также проф. И. И. Китайгородского благодарю за ценные указания и просмотр рукописи.

Лаборатория Московского стекольного завода
Нар. Ком. электростанций и электро-
промышленности¹

Поступило в редакцию
10 ноября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. Воларович и А. Леонтьева, Журнал физич. химии, **8**, 335, 1936.
2. Б. Рабинович, Отчеты б. Центральной лаборатории Электрозавода, № 87, 1936.
3. L. Morris a. S. Scholes, J. Am. Cer. Soc., **18**, 359, 1935.
4. O. Ruff и сотр., Z. anorg. Chem., **117**, 172, 1921; Z. Elektrochem., **32**, 515, 1926.
5. Е. Гачек, Вязкость жидкостей, изд. 2-е, стр. 280, 1935.
6. K. Endell, R. Fehling a. R. Kley, J. Am. Cer. Soc., **22**, 105, 1939.
7. Н. Соломин, Заводская лаборатория, № 12, 1515, 1936.
8. М. Скорняков, Керамика и стекло, № 5, 33, 1936.
9. Б. Дерягин и Я. Хананов, Журнал прикладн. физ., **5**, 195, 1928.
10. H. Lillie, J. Am. Cer. Soc., **12**, 505, 1929.
11. М. Воларович, Журнал прикладн. физ., **5**, 53, 1928.

¹ Опыты проводились в бывш. Центральной лаборатории Электрозавода им. Куйбышева. В проведении экспериментов принимал участие лаборант Г. А. Коган.

12. М. Воларович, Журнал прикладн. физ., 5, 185, 1928.
13. Б. Дерягин и Я. Хананов, Журнал прикладн. физ., 5, 65, 1928.
14. Н. Lillie, J. Am. Cer. Soc., 14, 502, 1931.
15. Н. Соломин, Керамика и стекло, 5, 21, 1938.
16. Б. Швецов, Введение в химию кремния, стр. 51, 1934.
17. В. Warren, H. Krutter а. O. Morningstar, J. Am. Cer. Soc., 19, 202, 1936; В. Warren, J. Biscoe, J. Am. Cer. Soc., 21, 49, 1938; J. Biscoe, C. Robinson, В. Warren, J. Am. Cer. Soc., 22, 180, 1939.
18. W. Zachariassen, J. Am. Chem. Soc., 54, 3841, 1932.
19. P. Gilard, L. Dubrul, D. Crespin, Bull. Soc. Roy. des Sciences de Liege, 3/4, 195, 1938.
20. М. Воларович и А. Леонтьева, Журнал физич. химии, 10, 439, 1937.
21. H. Salmang u. K. Stoesser, Glastechn. Ber., 8, 463, 1930; H. Salmang u. F. Gareis, Sprechsaal, 68, 439, 455, 467, 479, 1935.
22. А. Аппен, Успехи химии, 6, 662, 1937.
23. И. Гребенщиков, Сборник „Строение стекла“, стр. 101, 1933.
24. В. Warren, A. Loring, J. Am. Cer. Soc., 18, 269, 1935.

К ВОПРОСУ О ПРИКРЕПЛЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЧЕК К ПУЗЫРЬКАМ ВОЗДУХА

О. С. Богданов и М. Ш. Филановский

Изложенные здесь результаты наблюдений составляют часть работы, проведенной в Институте Механобр по исследованию минерализации пены при флотации.

В приведенных ниже опытах применялся свинцовый блеск Турланского месторождения (Ачи-сай), содержащий 99,7% PbS. Остальные 0,3% составляли англезит (PbSO₄), церусит (PbCO₃) и кварц (SiO₂). В этих опытах применялись следующие реагенты: ксантат бутиловый (5 мг на 100 см³ воды), сосновое масло (3 мг на 100 см³ воды). Навеска свинцового блеска составляла 10 г, крупность частичек 100—200 меш (0,124—0,074 мм) в опытах с наблюдениями через микроскоп и до 40—60 меш (0,417—0,246 мм) в опытах с фиксацией посредством кино съемки.

Наблюдение над минерализованным пузырьком в статических условиях посредством фотографирования

В водный раствор ксантата и вспенивателя, находящийся в мерном цилиндре, загружались частички PbS. При взбалтывании образовывались минерализованные пузырьки воздуха, которые поочередно переносились в бюкс для наблюдений через микроскоп или бинокулярную лупу. Диаметр пузырьков колебался примерно в пределах 0,7—2,5 мм. Микроснимки таких минерализованных пузырьков при увеличении в 50 раз показаны на рис. 1¹.

Так как на этих снимках частицы, находящиеся на нижней части пузырька, затемняли изображение минерализации пузырька, были проведены опыты с закреплением пузырька на парафине. В этих опытах минерализованный пузырек прикреплялся свободной от частичек стороной к парафинированному дну бюкса. Микроснимки таких пузырьков воздуха приведены на рис. 2.

В микроскоп и бинокулярную лупу рассматривались также минерализованные пузырьки, взятые непосредственно из лабораторной флотационной машины М. С. Характер минерализации пузырьков при этом оказался таким же, как и в предыдущих опытах.

На основании проведенных наблюдений можно сделать следующие заключения:

1. При пузырьках значительных размеров прикрепленные частички минерала не вызывают заметной деформации пузырька в месте прикрепления. Деформация пузырька отчетливо заметна лишь при незначительных размерах пузырька по сравнению с частичкой.

2. Не происходит такого „прокола“ пузырька, при котором частички минерала заметно вдавались бы внутрь пузырька.

¹ Частички, видимые в центре пузырька на микроснимках, расположены на нижней поверхности пузырька. Кайма на пузырьках — проекция пленки пузырька (боковых стенок).

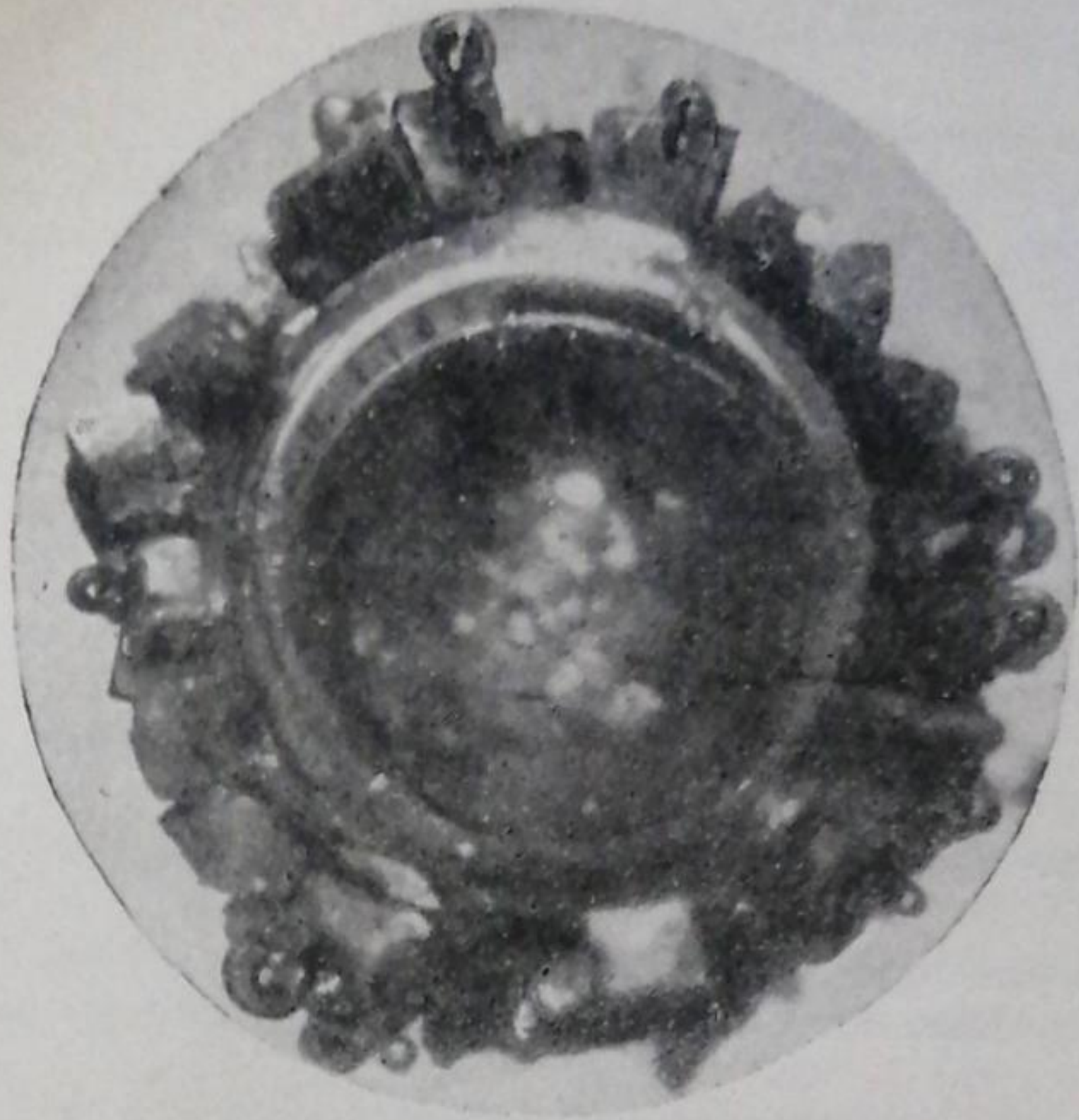


Рис. 1

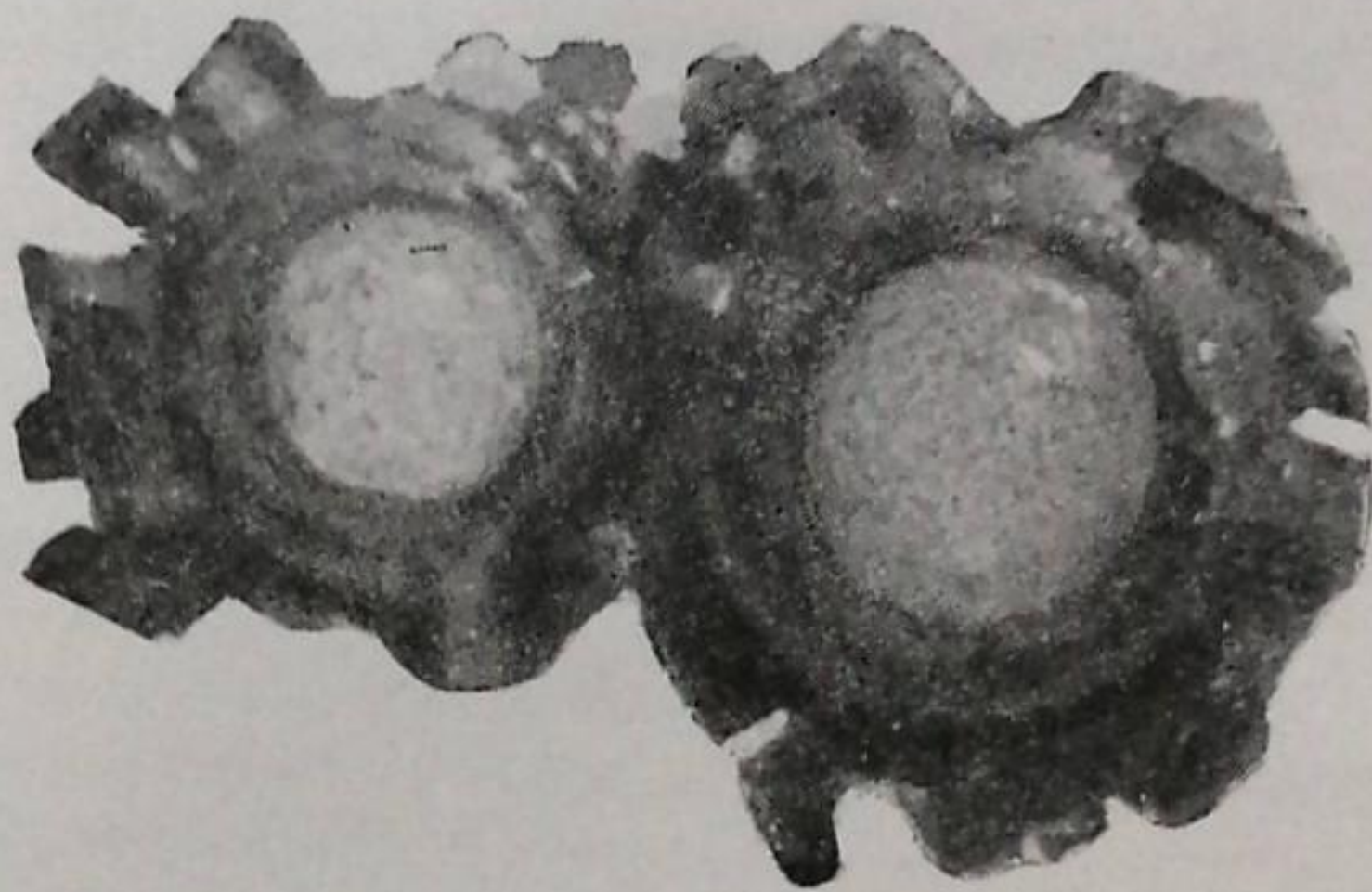


Рис. 2



Рис. 4

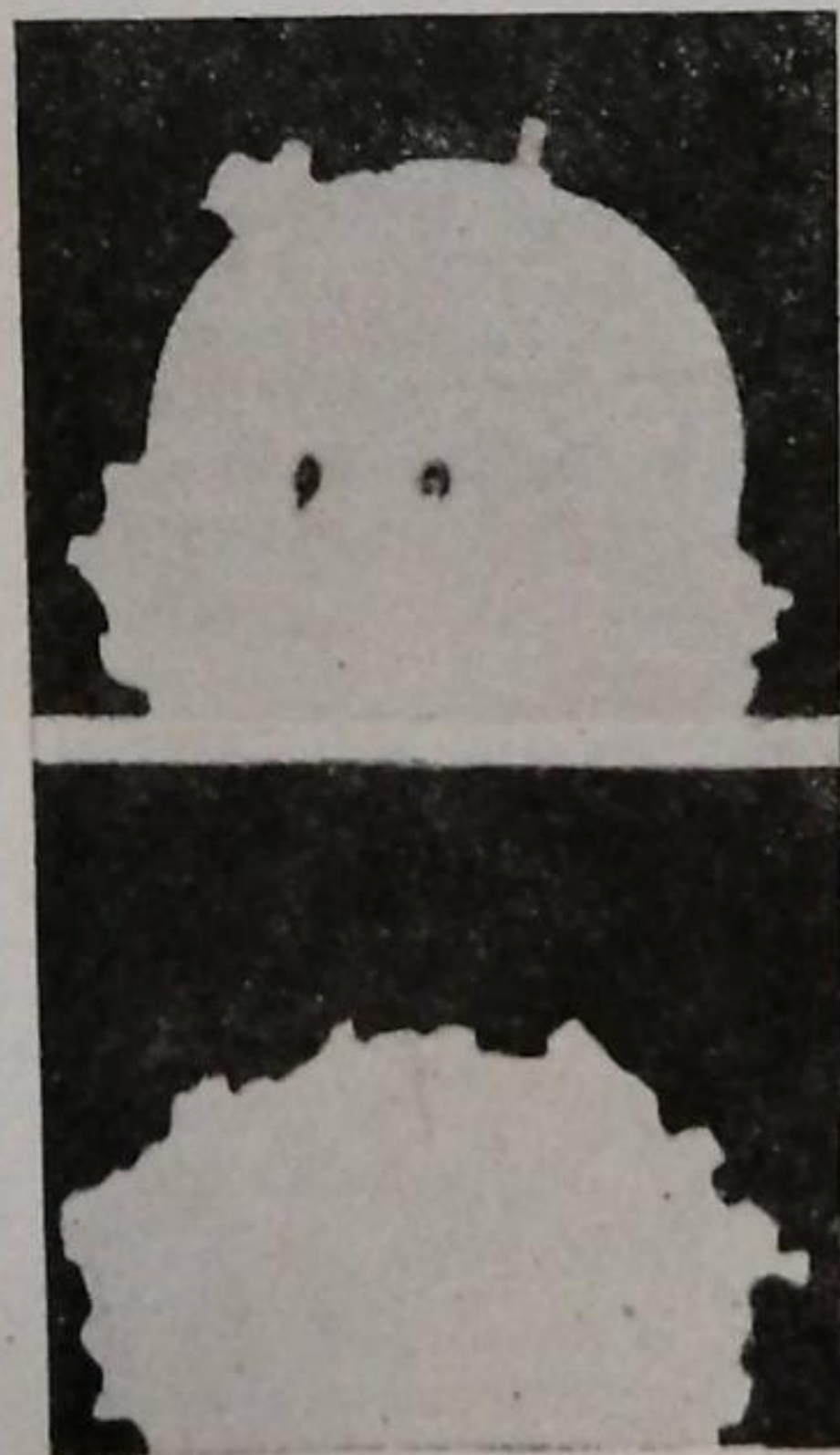


Рис. 3

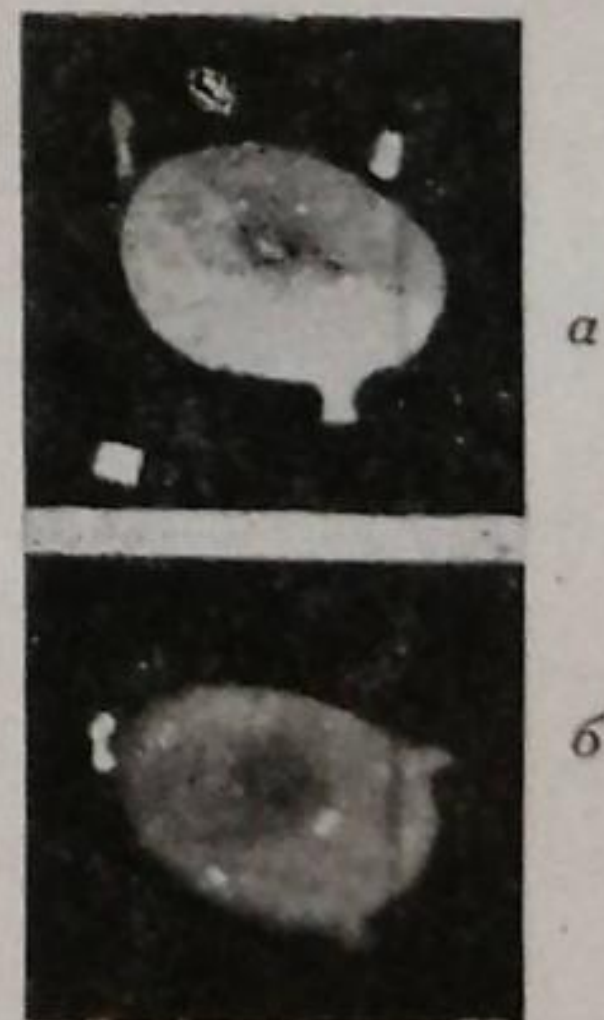


Рис. 5

Наблюдение посредством киносъемки

Съемка проводилась следующим образом: пузырек воздуха ($d=2-3$ мм) закреплялся в капилляре в плоско-параллельной кювете размером $40 \times 0,6$ см, наполненной водой, ксантатом и сосновым маслом. В кювету загружались частички минерала и в момент приближения их к неподвижному пузырьку воздуха производилась ускоренная съемка (400—600 кадров в секунду) через увеличение (микрорапид-киносъемка).

При съемке применялся кино-аппарат „Лула времени“ фирмы Цейс-Икон. Линейное увеличение при съемке 1—4 раза; освещение — контр-журное (на просвет). Заснятая кинопленка проектировалась на экран.

Проведенная съемка показала следующее:

1. Обычно частички закрепляются на пузырьке до полной его минерализации (рис. 3); частички скользят вниз по поверхности пузырька (рис. 4).

2. Неподвижный пузырек воздуха, облепленный частичками, сплющивается (рис. 3).

3. Пузырьки воздуха незначительного размера, перегруженные частичками, падают вниз и прикрепляются к неподвижно закрепленному пузырьку воздуха.

4. В некоторых случаях происходит закрепление частичек в верхней сфере пузырька.

Наблюдение над процессом минерализации поднимающегося пузырька воздуха

Для наблюдения минерализации в данном случае также применялась ускоренная киносъемка. Пузырьки воздуха поднимались в кювете периодически через каждые 0,3—0,6 сек. со скоростью 18 см/сек. Навстречу движущимся пузырькам падали частички. В момент их встречи производилась ускоренная съемка при указанных выше условиях, но без увеличения.

Съемка показала следующее:

1. Незагруженный частичками пузырек воздуха при движении принимает эллиптическую форму (рис. 5).

2. Повидимому, пузырек, мало и неравномерно загруженный, поворачивается на некоторый угол (рис. 5).

3. Частички скользят по пузырьку воздуха, закрепляясь на нижней части пузырька, пока не образуют сплошной корки снизу доверху.

Обсуждение результатов

Одним из механических факторов, определяющих процесс минерализации воздушного пузырька, является скорость скольжения частиц по поверхности пузырька, зависящая от размеров частиц, свойств поверхности минерала после воздействия реагентов, свойств оболочки пузырька и размеров последнего.

На основании полученных результатов киносъемки можно попытаться определить коэффициент сопротивления скольжению частички по верхней сфере неподвижно закрепленного пузырька воздуха.

Пусть точка A (рис. 6) соответствует конечному закреплению частички. Пусть ζ — некоторый малый угол, на который перемещается частичка за некоторый промежуток времени. Считаем, что на пузырек действуют следующие силы:

1. Сила тяжести mg , проекция которой F_1 на направление движения равна:

$$F_1 = mg \sin [180 - (\alpha + \zeta)] = mg \sin \alpha + \zeta mg \cos \alpha$$

(так как можно принять $\sin \zeta \cong \zeta$ и $\cos \zeta \cong 1$ для малых значений ζ).

2. Сила трения F_2 , которую считаем пропорциональной скорости: $F_2 = kv = kr \dot{\zeta}$, где k — коэффициент пропорциональности, учитывающий трение частички о пузырек воздуха и сопротивление среды.

Уравнение движения частички напишется так:

$$\ddot{\zeta} + \frac{k}{m} \dot{\zeta} - \frac{g}{r} \cos(180 - \beta) \zeta = - \frac{g}{r} \sin(180 - \beta). \quad (1)$$

Решая полученное уравнение при граничных условиях

$$\zeta_{t=0} = \zeta_0 \text{ и } \dot{\zeta} = 0,$$

мы получим:

$$\frac{\zeta - \operatorname{tg}(180 - \beta)}{\zeta_0 - \operatorname{tg}(180 - \beta)} = \frac{e^{-ht}}{2} \left[\left(1 + \frac{h}{q}\right) e^{qt} + \left(1 - \frac{h}{q}\right) e^{-qt} \right],$$

где $q = \sqrt{h^2 + a^2}$; $h = \frac{k}{2m}$; $a^2 = \frac{g}{r} \cos(180 - \beta)$.

Разлагая правую часть полученного выражения в ряд Тэйлора и сохраняя члены, содержащие t в степени не выше третьей, получим (при этом погрешность составляет $\sim 0,1\%$):

$$f(t) = \frac{\operatorname{tg}(180 - \beta) - \zeta}{\operatorname{tg}(180 - \beta) - \zeta_0} - 1 = \frac{a^2}{2} - \frac{ha^2}{3} \cdot t = A - Bt.$$

Вычисление коэффициента сопротивления k На основании экспериментальных данных¹ вычисляем левую часть уравнения для различных моментов времени и строим кривую (рис. 7), откуда находим значение A и B .

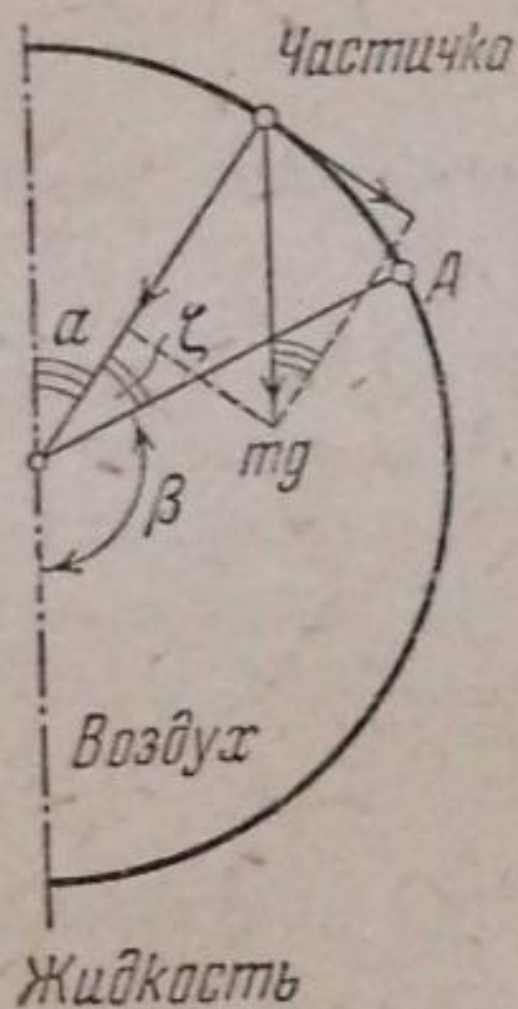


Рис. 6

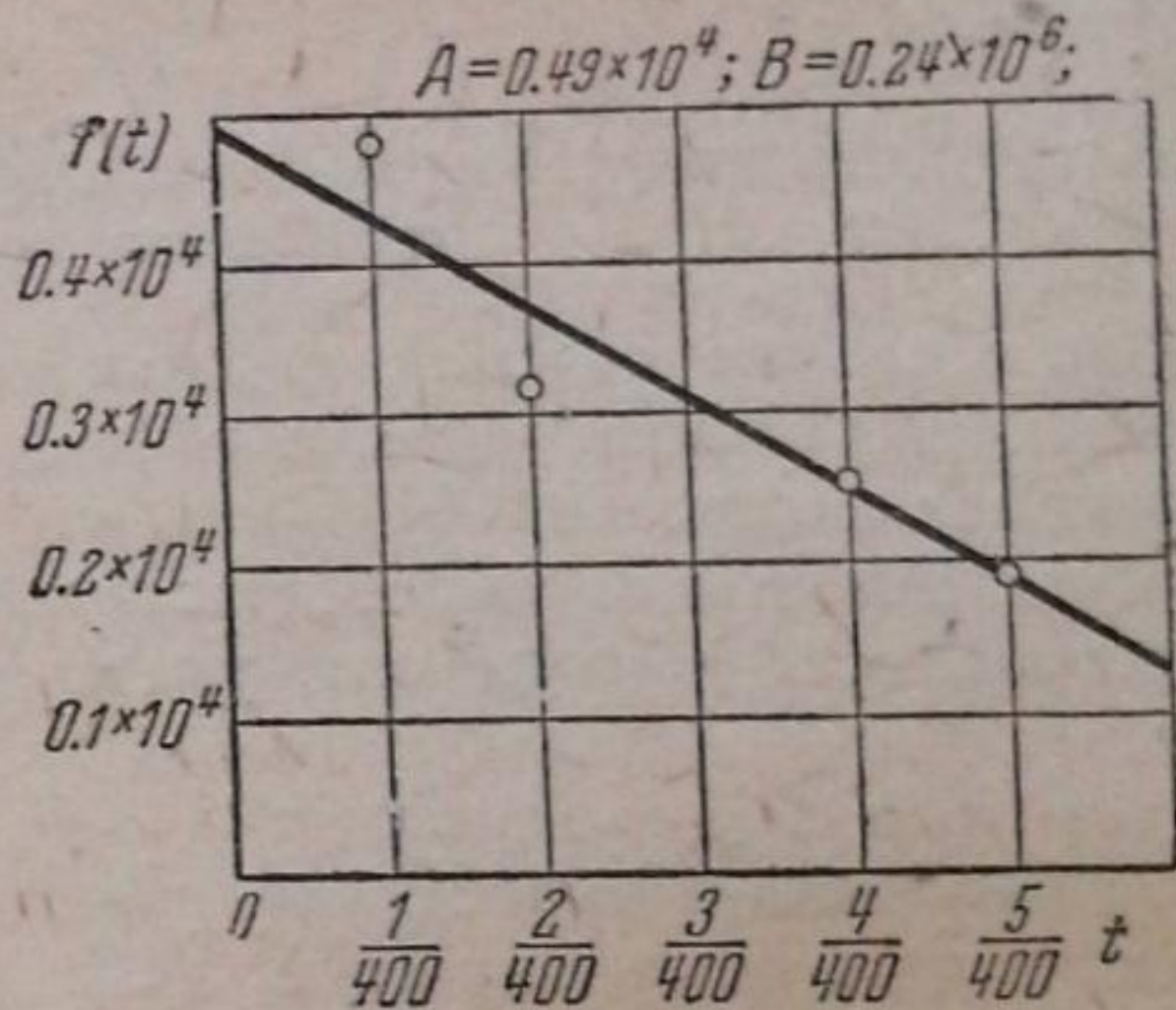


Рис. 7

Из рис. 7 имеем: $A = 0,49 \cdot 10^4$; $B = 0,24 \cdot 10^6$ и, следовательно, $a^2 = 0,98 \cdot 10^4$; a^2 мы обозначили величиной: $a^2 = \frac{g}{r} \cos(180 - \beta)$, где $r = 0,1$ см. Для нашего случая

$$a^2 = \frac{981 \cdot 0,83}{0,1} = 0,812 \cdot 10^4; \text{ таким образом, погрешность составляет } 20,6\%.$$

$$B = \frac{ha^2}{3} = 0,24 \cdot 10^6;$$

$$h = \frac{3 \cdot 0,24 \cdot 10^6}{0,98 \cdot 10^4} = 73,5.$$

Масса частички равна: $m = d^3 \cdot \gamma$, где средний размер частички $d = 125 \cdot 10^{-4}$ см; удельный вес $\gamma = 7,6$ г/см³; $m = 1,48 \cdot 10^{-5}$ г; $k = h \cdot 2m = 73,5 \cdot 2 \cdot 1,48 \cdot 10^{-5} = 0,217 \cdot 10^{-2}$.

Сравним полученную нами величину коэффициента сопротивления k с коэффициентом сопротивления Стокса.

Величина коэффициента сопротивления по Стоксу равна: $k_1 = 6\pi \cdot \eta \cdot a$, где η — коэффициент вязкости $= 10^{-2}$ CGS, a — радиус частички; $k_1 = 0,118 \cdot 10^{-2}$.

Таким образом полученный нами коэффициент больше коэффициента Стокса.

¹ Углы ζ , ζ_0 и β определялись путем замера их на снятых кадрах, спроектированных на экран.

Для другого случая, при $\xi_0 = 39^\circ$, $\text{tg}(180 - \beta) = 77,5^\circ$, $r = 0,18$ см и $a = 180 \cdot 10^{-4}$ см, получены следующие результаты: $h = 71,7$ и $k = 0,63 \cdot 10^{-2}$. Здесь коэффициент k значительно больше коэффициента Стокса. Таким образом, с изменением размера частички коэффициент k изменяется значительно, в то время как величина h изменяется незначительно.

Очевидно, что определение k при разных условиях и для различных по составу и величине частичек позволит выяснить влияние скорости скольжения на процесс флотации. Исследование этого вопроса составит предмет последующих исследований.

Величина деформации минерализованного пузырька при флотационной крупности минеральных частиц зависит от величин пузырька. Так например, если частица значительно меньше пузырька, то кривизной пузырька можно пренебречь, считая, что поверхность пузырька горизонтальна. В этом случае будет иметь значение деформация пузырька непосредственно в месте прикрепления частицы. Тогда, если r — радиус частицы (для простоты предполагаем, что частица шарообразная), R — радиус площади контакта, σ — поверхностное натяжение раствор — воздух, d — удельный вес минерала, g — ускорение силы тяжести, то

$$\frac{2\sigma}{r} \pi R^2 = \frac{3}{4} \pi d g r^3$$

или

$$\frac{R}{r} = r \sqrt{\frac{2}{3} \frac{d g}{\sigma}}$$

При $r = 0,01$ см (что мы имеем, например, на рис. 1) $\frac{R}{r} \cong 0,08$ или $R \cong 0,0008$ см, т. е. по сравнению с радиусом пузырька деформация его незначительна, что и видно из рис. 1—2.

Если же пузырек незначителен по размерам (например, рис. 1 — малые пузырьки воздуха на частицах свинцового блеска), то подъемной силой пузырька можно пренебречь, а вес частицы не будет играть роли, так как частица не будет поддерживаться пузырьком воздуха. Тогда $R = R_1 \sin Q$, где R_1 — радиус кривизны пузырька, Q — краевой угол.

Если взять, на основании примерных опытных данных, зафиксированных на рис. 1, при $R_1 = 0,005$ см, $R = 0,003$ см, а при $R_1 = 0,002$ см, $R = 0,001$ см, то $Q = 37 - 30^\circ$.

Таким образом в этом случае деформация пузырька весьма значительна $\frac{R}{R_1} = 0,6 - 0,5$, тогда как в первом случае (при большом пузырьке) $\frac{R}{R_1} = 0,0016$.

Промежуточные случаи, когда подъемная сила имеет значение, должны рассматриваться по методу Башфорса и Адамса¹.

Приведенные выше рассуждения, подтвержденные наблюдениями, надлежит учитывать в процессе практического исследования минерализации флотационной пены, так как величина пузырьков во флотационной пульпе весьма различна. При этом, однако, картина значительно усложнена деформацией пузырьков, связанной с их движением и ударами друг о друга.

Ленинград
Институт Механообр
Лаборатория физических и химических
исследований флотационного процесса

Поступило в редакцию
10 июля 1939 г.

¹ Washforth a. Adams, Capillary Action, 1883.

ТРОЙНАЯ СИСТЕМА ТОЛУОЛ—МЕТАКСИЛОЛ—НАФТАЛИН

В. М. Кравченко

Настоящим исследованием мы завершаем изучение тройных систем, ограничивающих четверную систему бензол—толуол—метаксилол—нафталин. Результаты, относящиеся к остальным трем тройным системам, опубликованы ранее [1, 2].

Результаты опытов

Входящие в тройную систему толуол и метаксилол склонны к значительному (до 10—30°) переохлаждению [2]. Это заставило нас при проведении опытов ограничиваться получением только одной (первой) остановки на кривых температура—время. Получение вторых остановок на кривых термического анализа путем введения затравок, в условиях сильного переохлаждения компонентов, едва ли гарантировало бы необходимую степень точности исследования.

Приняв для изображения концентрационной сетки нашей тройной системы треугольник Розебука, мы все три поля кристаллизации компонентов системы разделили пятью разрезами, придерживаясь в последних следующих постоянных отношений толуола к метаксилолу (в весовых процентах): 30:70; 50:50; 65:35; 77,36:22,64 и 90:10. 4-й разрез — с дробным отношением концентраций — был выбран потому, что он проходит через эвтектику бинарной системы толуол—метаксилол [2]. Помимо смесей, расположенных на линиях указанных разрезов, было исследовано несколько дополнительных смесей для уточнения положения точки тройной эвтектики.

Предварительно готовились бинарные смеси толуола и метаксилола в количестве, достаточном для проведения всех опытов, предусмотренных для данного разреза. (Исходить из этих смесей было удобно, потому что при всех выбранных нами соотношениях концентраций и при обычных комнатных температурах они оставались жидкими, что было бы исключено, если бы исходная бинарная система включала нафталин). Во всех разрезах мы постепенно переходили от нафталиновой вершины концентрационного треугольника к противоположной ей стороне. Это дало возможность установить характер изотерм начальной кристаллизации в наиболее значительном по своим размерам поле кристаллизации нафталина. При переходе от этого поля к полям метаксилола и толуола были обнаружены разделяющие их линии выделения бинарных эвтектик, уточнение которых было произведено путем уменьшения интервалов между концентрациями нафталина в смесях, близких к бинарным эвтектикам.

В табл. 1 и на рис. 1 представлены результаты опытов. Рис. 1, б изображает тройную систему в молярных процентах, а рис. 1, а — в весовых процентах. Как видно из рис. 1, поля кристаллизации метаксилола (заштриховано //) и толуола (заштриховано XXX) незначительны по своим размерам, по сравнению с полем кристаллизации

Таблица 1

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

№ опыта	Весовые %			Молярные %			Температура °С начала кристаллизации
	нафталин	толуол	метаксилол	нафталин	толуол	метаксилол	
1	2	3	4	5	6	7	8

Разрез 1-й. Отношение вес. % толуола к метаксилолу = 30:70

1	2,00	29,40	68,60	1,6	31,6	66,8	-62,0
2	4,12	28,70	67,18	3,3	32,0	64,7	-63,0
3	5,08	28,52	66,40	4,1	31,8	64,1	-48,0
4	10,80	26,77	62,43	8,7	30,2	61,4	-20,0
5	19,07	24,25	56,68	15,7	27,8	56,5	+ 1,0
6	26,33	22,10	51,57	22,1	25,8	52,1	12,8
7	40,05	18,00	41,95	34,6	21,7	43,7	32,5
8	54,00	13,80	32,20	48,2	17,1	34,7	44,7
9	69,57	9,13	21,30	64,4	11,8	23,8	59,0

Разрез 2-й. Отношение вес. % толуола к метаксилолу = 50:50

10	3,22	48,39	48,39	2,5	52,1	45,4	-76,0
11	4,04	47,98	47,98	3,1	51,9	45,0	-68,5
12	5,00	47,50	47,50	3,9	51,4	44,7	-51,6
13	11,20	44,40	44,40	8,9	48,8	42,3	-21,3
14	29,56	35,22	35,22	23,4	38,9	37,7	+17,5
15	39,77	30,11	30,12	33,7	35,5	30,8	30,0
16	49,76	25,12	25,12	43,3	30,4	26,3	41,0
17	54,60	22,70	22,70	48,2	27,9	23,9	45,2
18	70,00	15,00	15,00	64,3	19,1	16,6	59,0

Разрез 3-й. Отношение вес. % толуола к метаксилолу = 65:35

19	2,93	63,07	34,00	2,2	66,6	31,2	-90,0
20	4,10	62,36	33,54	3,1	66,1	30,8	-75,0
21	5,40	61,40	33,20	4,1	65,3	30,6	-56,3
22	11,88	57,26	30,86	9,2	61,9	28,9	-17,5
23	19,80	52,10	28,10	15,7	57,4	26,9	0,0
24	27,14	47,36	25,50	21,9	53,2	24,9	+13,2
25	41,06	38,34	20,40	34,5	44,8	20,7	31,6

Разрез 4-й. Отношение вес. % толуола к метаксилолу = 77,36:22,64

26	2,50	75,40	22,10	1,8	78,3	19,9	-104,0
27	3,08	74,92	22,00	2,3	77,9	19,8	-104,0
28	4,00	74,25	21,75	3,0	77,4	19,6	- 73,1
29	9,90	69,70	20,40	7,5	73,8	18,7	- 23,2
30	12,00	68,05	19,95	9,2	72,4	18,4	- 19,7
31	19,92	61,85	18,23	15,6	67,2	17,2	0,0
32	24,17	58,60	17,23	19,1	64,5	16,4	7,7
33	39,36	46,90	13,74	32,5	53,9	13,6	28,0
34	55,66	34,27	10,07	48,2	41,3	10,5	44,8
35	70,44	22,86	6,70	63,9	28,8	7,3	58,4

Разрез 5-й. Отношение вес. % толуола к метаксилолу = 90:10

36	2,04	88,20	9,76	1,5	89,9	8,6	- 99,0
37	2,77	87,5	9,73	2,0	89,4	8,6	-100,0
38	4,08	86,30	9,62	3,0	88,5	8,5	- 72,0
39	7,50	83,25	9,25	5,6	88,1	8,3	- 47,2
40	12,30	78,90	8,80	9,2	82,8	8,0	- 19,0
41	20,07	72,00	7,93	15,4	77,2	7,4	- 0,5
42	27,15	65,50	7,35	21,3	71,7	7,0	+ 12,0
43	42,00	52,20	5,80	34,5	59,7	5,8	31,8

Дополнительные опыты в области тройной эвтектики

44	2,90	74,40	22,80	2,1	77,4	20,5	-103,8
45	2,70	75,70	21,60	2,0	79,0	19,0	-104,2
46	3,00	76,00	21,00	2,2	78,9	18,9	-104,0

нафталина. Точка тройной эвтектики также почти „прижата“ к линии бинарной системы толуол—метаксилол. Координаты тройной эвтектики (по опыту № 45) были определены следующими: состав (з мол. %) нафталина 2,0, толуола 79,0 и метаксилола 19,0; температура кристаллизации —104,2°.

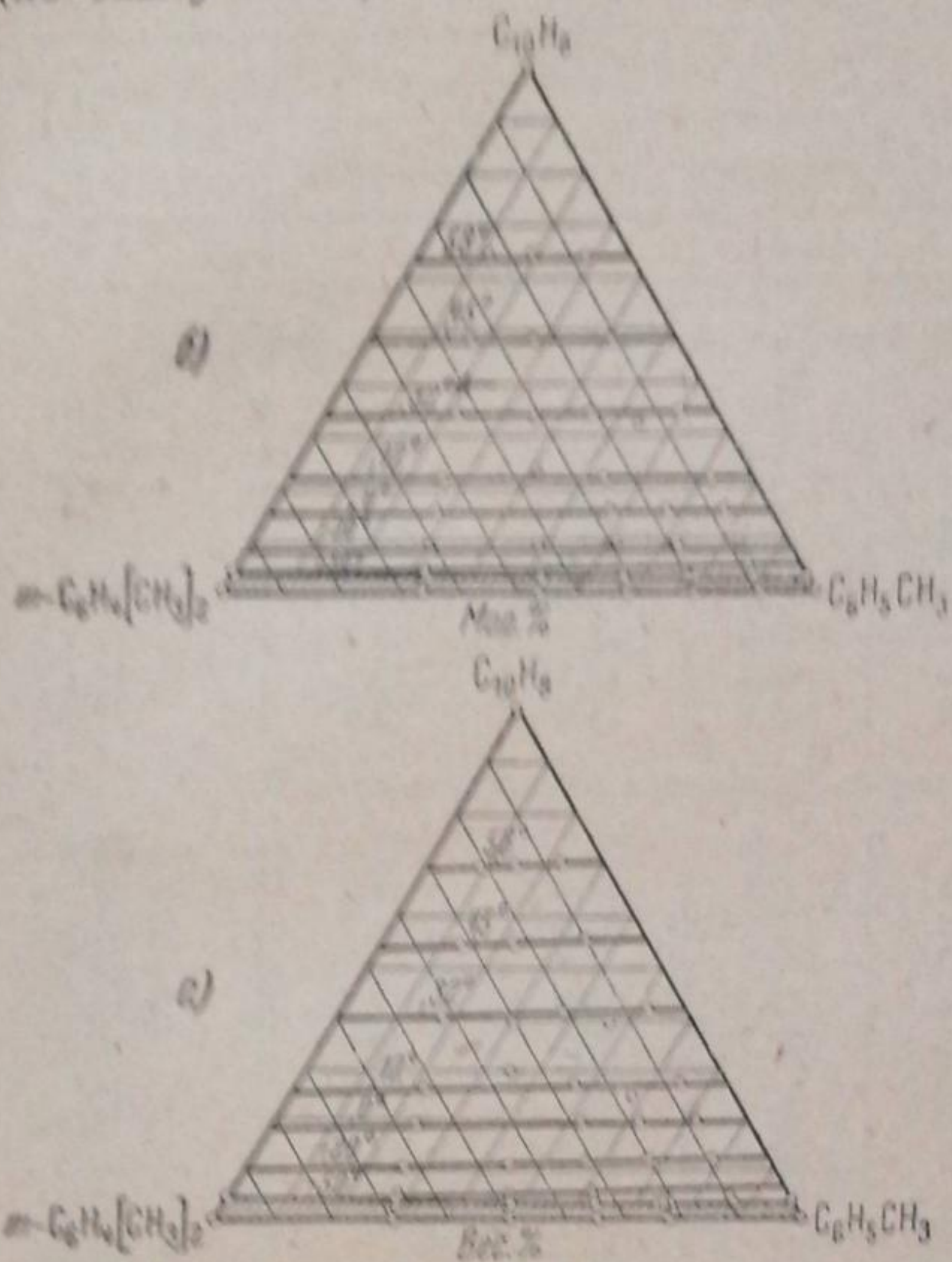


Рис. 1. Тройная система толуол—метаксилол—нафталин

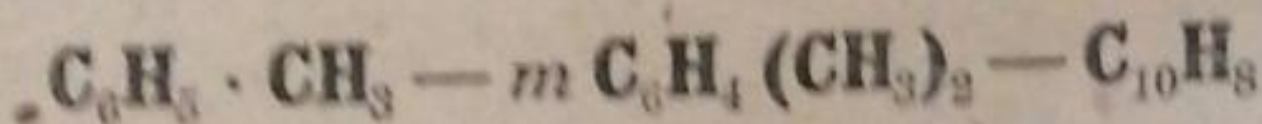
Полученные экспериментальные данные позволяют отнести тройную систему толуол—метаксилол—нафталин к простому типу с одной тройной эвтектикой.

Пространственная модель. На рис. 2 (см. вклейку между стр. 246 и 247) изображена пространственная температурно-концентрационная модель тройной системы толуол—метаксилол—нафталин. Фазовый комплекс здесь образуется из трех полей кристаллизации, начинающихся в точках плавления нафталина, толуола и метаксилола и ограничивающихся линиями пересечения двойных эвтектик, пересекающимися, в свою очередь, в точке тройной эвтектики. Простран-

ственная модель наглядно изображает относительные размеры полей кристаллизации каждого из компонентов нашей системы.

венная модель наглядно изображает относительные размеры полей кристаллизации каждого из компонентов нашей системы.

Применение теории идеальных растворов к тройной системе



Воспользуемся в качестве уравнения изобары растворимости в идеальной системе уравнением Шредера [3]:

$$\ln x = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_1} \right), \tag{1}$$

Таблица 2

Тройная эвтектика в системе $C_6H_5 \cdot CH_3 - m C_6H_4(CH_3)_2 - C_{10}H_8$

Температура кристаллизации эвтектики, °С			Состав эвтектики в мол. % (T—% толуола, m-K—% метаксилола, H—% нафталина)		
расчет	опыт	отклонение Δt	расчет	опыт	отклонение Δx
-101,2	-104,2 ± 0,5	-3,0	T = 85,0 m-K = 14,9 H = 0,1	T = 79,0 m-K = 19,0 H = 2,0	+6,0 -4,1 -1,9

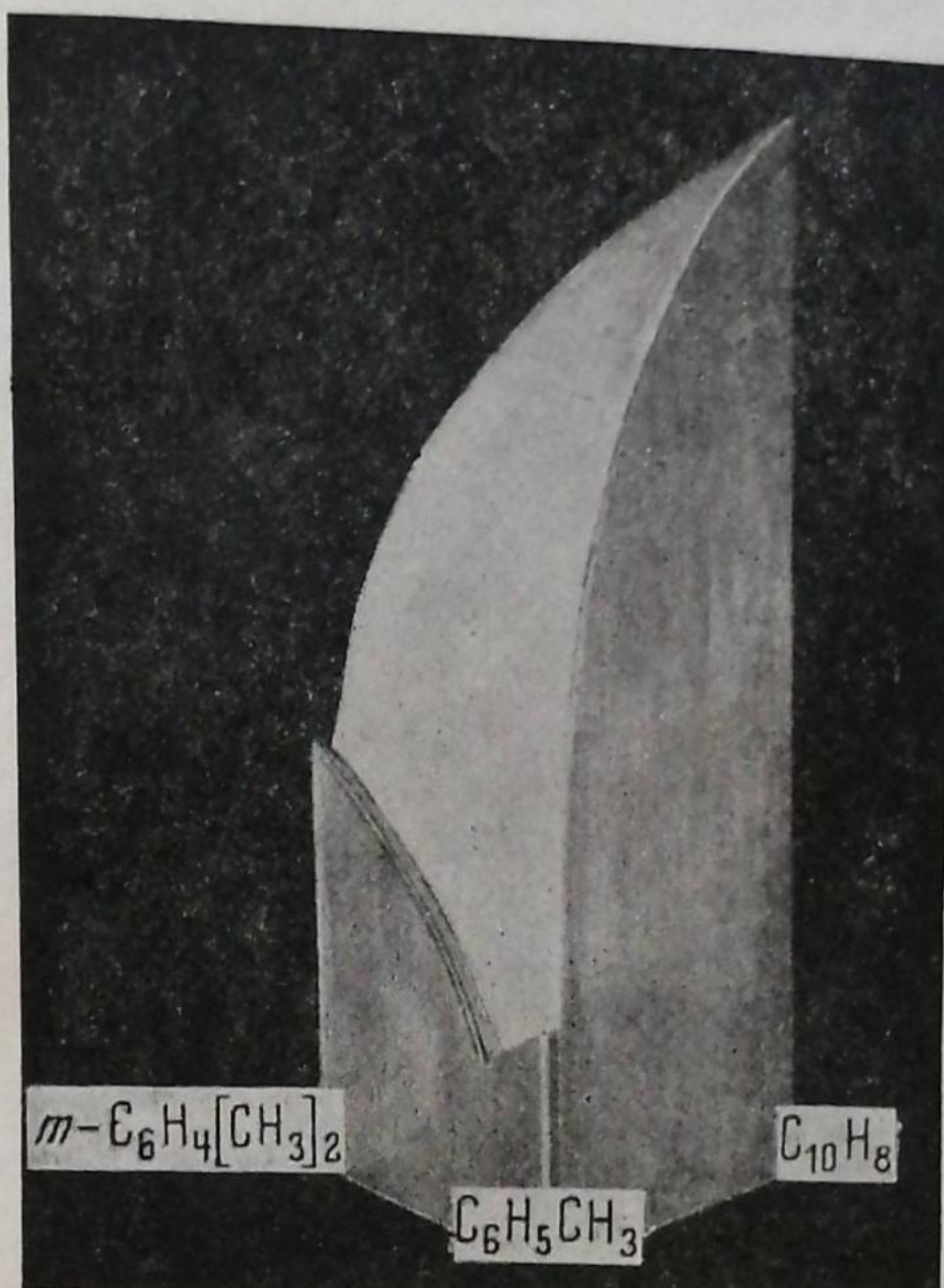


Рис. 2. Пространственная модель тройной системы
толуол — метаксиллол — нафталин

где R — газовая постоянная, а все остальные величины относятся к растворяющемуся веществу A ; Q — скрытая теплота плавления в кал/моль; T_m — температура плавления и T_1 — температура равновесия в насыщенном растворе при концентрации x (выраженной в молярных долях).

Если тройная система подчиняется уравнению Шредера, то при постоянной $T_1 x = \text{const}$.

При графическом изображении изотермы T_1 спроектируются на концентрационный треугольник в виде линий, параллельных той стороне треугольника, которая лежит против вершины вещества A [4]. Достаточно рассмотреть рис. 1, б, чтобы прийти к выводу, что изученная нами тройная система с точки зрения характера изотерм достаточно близко удовлетворяет уравнению идеальных растворов.

Помимо формы изотерм для характеристики степени идеальности рассматриваемой тройной системы применим еще описанный нами [5] метод расчета координат тройной эвтектической точки. В данной системе точка тройной эвтектики определяется пересечением изобар растворимости трех компонентов системы: толуола, метаксилола и нафталина. Каждая из этих изобар может быть выражена по Шредеру следующими уравнениями [5]:

$$\text{изобара толуола } T_1 = \frac{178,1}{1 - 0,516 \cdot \lg y}, \quad (2)$$

$$\text{изобара метаксилола } T_1 = \frac{225,2}{1 - 0,374 \cdot \lg u}, \quad (3)$$

$$\text{изобара нафталина } T_1 = \frac{353,1}{1 - 0,351 \cdot \lg z}. \quad (4)$$

В этих уравнениях y , u и z — молярные доли, соответственно, толуола, метаксилола и нафталина.

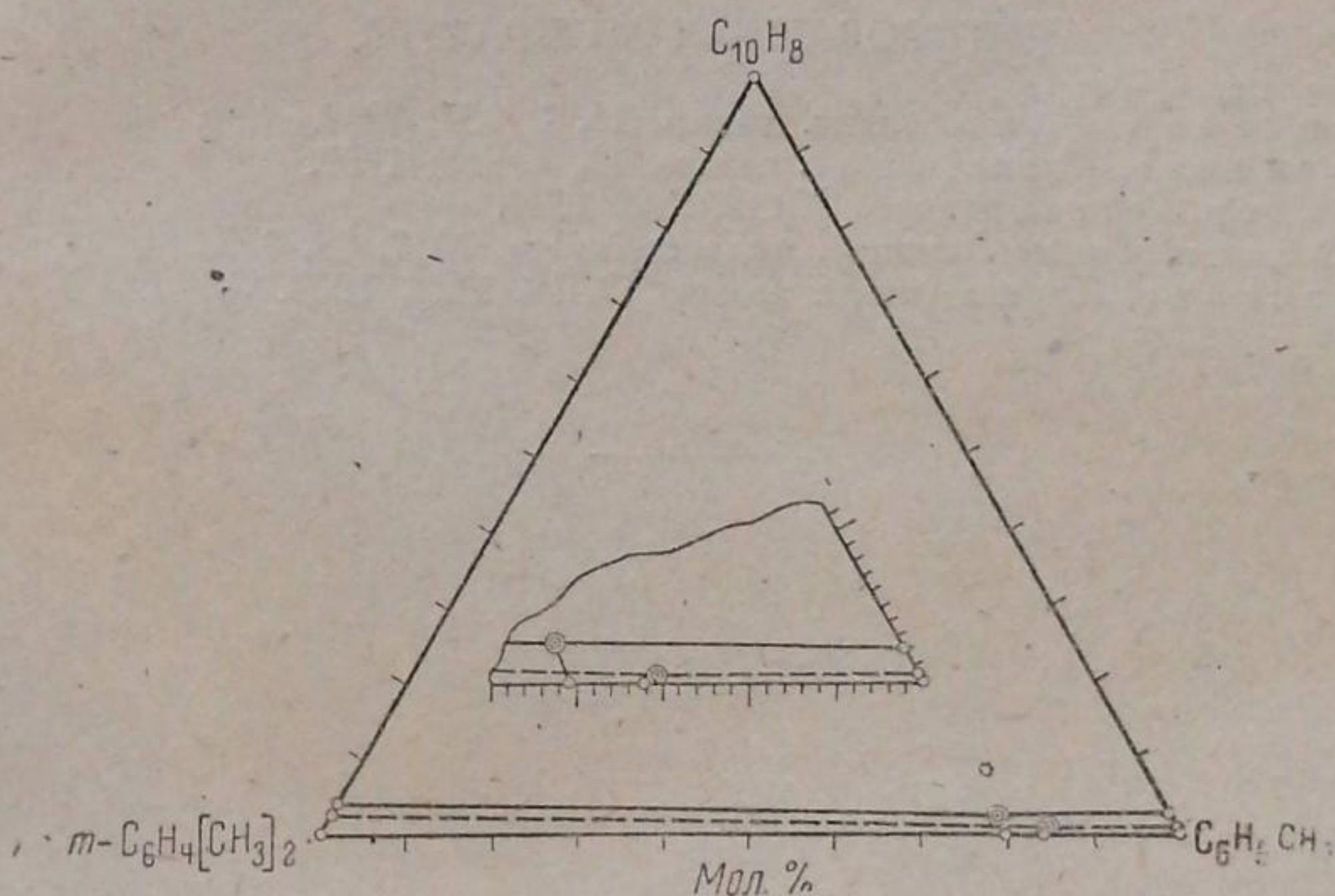


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных координат эвтектических точек в тройной системе толуол—метаксилол—нафталин

Совместное решение этих уравнений дает возможность получить уравнение эвтектической точки в системе толуол—метаксилол—нафталин:

$$y + 0,1964 \cdot y^{1,745} + 0,001585 \cdot y^{2,92} - 1 = 0. \quad (5)$$

По уравнению (5) нами рассчитаны идеальные координаты тройной эвтектической точки нашей системы, которые сопоставляются в табл. 2 с опытными данными.

Из табл. 2 следует, что 1) опытная температура кристаллизации тройной эвтектики на 3° ниже расчетной; 2) концентрационные координаты

наты тройной эвтектики заметно смещены в сторону увеличенного содержания метаксилола (на 4,1 мол. %) и уменьшенного содержания толуола (на 6,0 мол. %); количество нафталина в тройной эвтектике также на 1,9 мол. % больше рассчитанного. В результате этого сравнения мы более точно и количественно устанавливаем степень отклонения нашей тройной системы от идеальной, чем при пользовании только методом сопоставления характера изотерм.

Наглядно соотношение рассчитанных и опытных координат в тройной эвтектической точке изображено на рис. 3, где пунктирные линии связывают теоретические точки бинарных [5] и тройной эвтектик, а сплошные линии соединяют экспериментально определенные значения их (в средней части треугольника для ясности изображен в удвоенном масштабе правый угол диаграммы, содержащий тройную эвтектику).

Выводы

1. Изучены фазовые равновесия жидкость—твердое тело в тройной системе толуол—метаксилол—нафталин. В результате опытов определены изотермы кристаллизации, найдена точка тройной эвтектики и установлены линии бинарных эвтектик, разграничивающие поля кристаллизации чистых компонентов.

2. К исследованной тройной системе применена теория идеальных растворов, с помощью которой обсужден характер изотерм кристаллизации и рассчитаны и сопоставлены с опытом координаты тройной эвтектической точки.

Харьков
Опытная станция глубокого охлаждения

Поступило в редакцию
26 ноября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

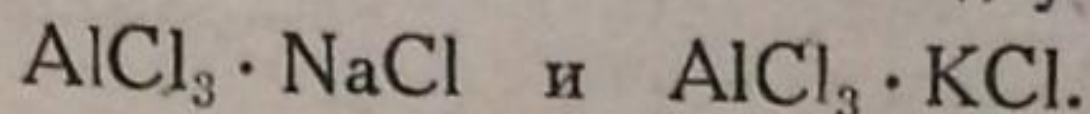
1. В. М. Кравченко, Журнал физич. химии, **13**, 1, 134, 1939.
2. В. М. Кравченко, Журнал физич. химии, **13**, 7, 989, 1939.
3. И. Ф. Шредер, Горный журнал, № 12, 272, 1890.
4. В. П. Шишкин, Труды Ленингр. индустр. ин-та, № 7, 29, 1937.
5. В. М. Кравченко, Журнал физич. химии, **13**, 10, 1523, 1939.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$

У. И. Шварцман

Системы $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ имеют большое практическое значение для получения и рафинирования алюминия.

Двойные системы, в состав которых входит хлористый алюминий, уже были исследованы некоторыми авторами. Так, Кендалл с соавторами [1] исследовал серию систем, в которых хлористый алюминий является одним из компонентов. В частности, он исследовал и две бинарных системы $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$, содержащие до 50% NaCl и KCl . Он указал на наличие в этой области двух комплексов



Боуд [2] исследовал эти системы методом анализа ликвидуса расплавов при соответствующей температуре и установил наличие трех комплексов в системе $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$: 1) $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, 2) $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NaCl}$ и 3) $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NaCl}$, и трех комплексов в системе $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$: 1) $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$, 2) $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$ и 3) $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Он же определил теплоты образования этих комплексов. В. А. Плотниковым и автором [3] были исследованы системы из AlCl_3 с KBr , AgBr , HgBr_2 , SbBr_3 . В. А. Избеков [4] исследовал систему $\text{AlCl}_3 - \text{AlBr}_3$. Эту же систему исследовали Пузен и Макс [5]. Они установили наличие твердых растворов в области высоких концентраций бромистого алюминия. В. А. Плотниковым и автором [6] была исследована тройная система $\text{AlCl}_3 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ в области низких температур.

В настоящей статье приводятся результаты термического анализа систем $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$.

Методика исследования, получения и очистки исходных веществ применялась та же, что и в цитированной работе [5]. Исследование производилось в кварцевых сосудах. Учитывая большую летучесть хлористого алюминия, исследование производили в герметически закрытых сосудах. В области концентраций NaCl и KCl от 0 до 50% исследование проводилось в запаянных стеклянных сосудах, а так как при концентрациях NaCl и KCl от 50 до 100% летучесть хлористого алюминия резко снижается, можно было применить сосуды с пришлифованной или эластичной пробкой. При тщательном соблюдении всех условий герметичности удалось избежать изменения состава в связи с выделением из смеси AlCl_3 *.

Смеси для исследования готовились таким образом: сначала загружалось некоторое количество хлористого алюминия, а затем добавлялось заранее взвешенное или произвольное количество другого компонента.

Температура определялась термопарой $\text{Pt} - \text{Pt/Rh}$. Для устранения разъедания металла термопары горячий спай термопары изолировался кварцевым капилляром.

Каждый сплав готовился из свежих препаратов. Все расплавы, в том числе и те, которые подвергались длительному воздействию высоких температур, оставались прозрачными и никакой мути в них не обнаруживалось.

Для построения диаграмм состояний систем $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ были сняты кривые нагревания и охлаждения, которые получа-

* Было обнаружено, что при длительном воздействии высоких температур некоторые расплавы и в герметически закрытых сосудах приобретали соломенно-желтую окраску. После испытаний эти расплавы обладали резким запахом хлора. Очевидно, что при этом происходило незначительное разложение хлористого алюминия или комплекса с выделением хлора, или разложение попавших туда ничтожных количеств соляной кислоты.

лись с помощью фотозаписи на самопишущем пирометре системы Н. С. Курнакова. Кроме того, точки на кривой ликвидуса от 50 до 100 мол. % NaCl и KCl определялись визуально. По данным кривых охлаждения построены диаграммы (рис. 1 и 2)¹.

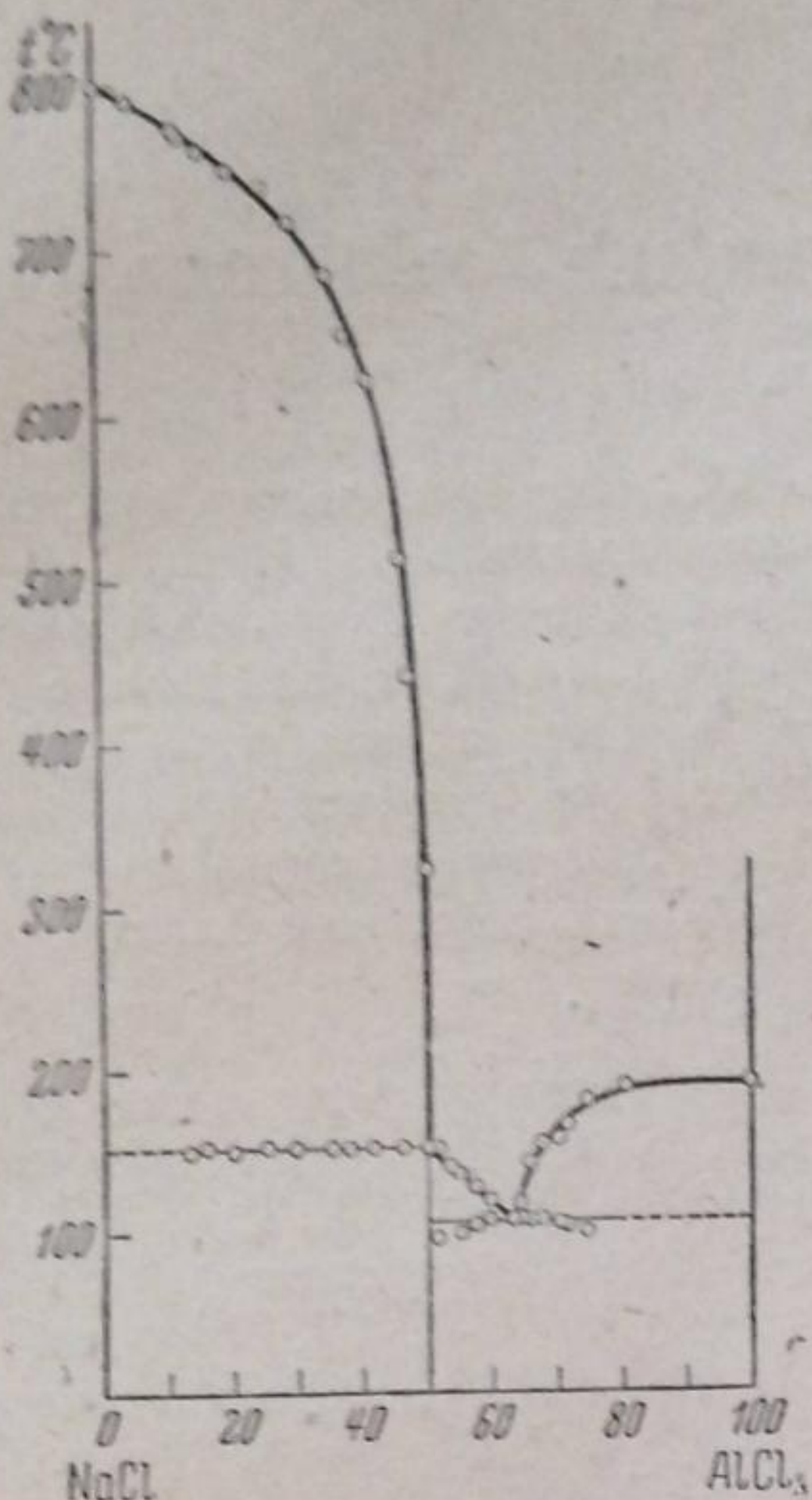


Рис. 1

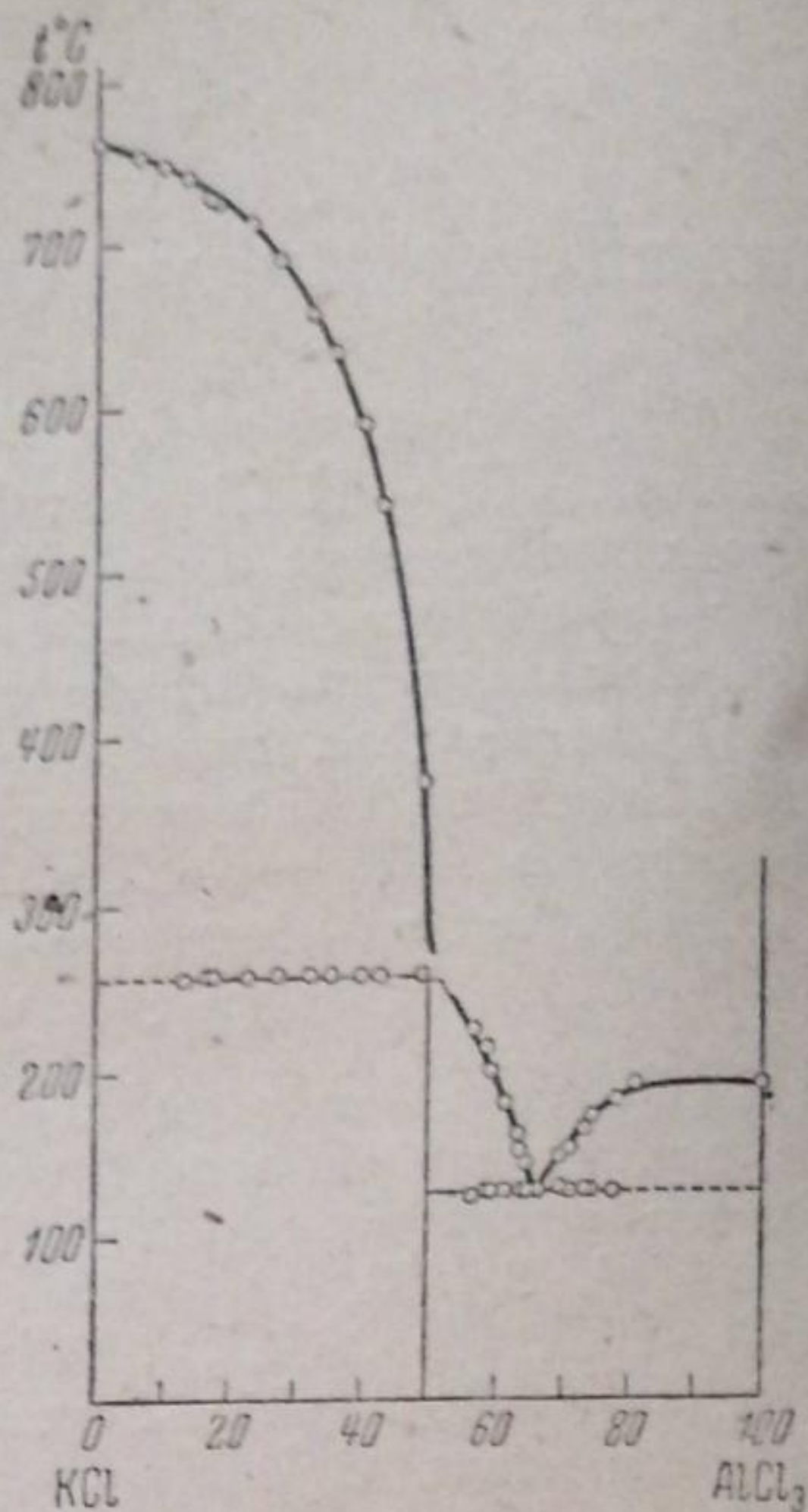


Рис. 2

По мере увеличения процента хлористого алюминия происходит резкое понижение температур плавления второго компонента, особенно в интервале от 30 до 50 мол. % AlCl_3 . На кривых охлаждения от 0 до 50 мол. % AlCl_3 , кроме верхней остановки, соответствующей точке на кривой ликвидуса, обнаруживается вторая остановка. Эта остановка резко заметна на всех кривых охлаждения в этой области концентраций и, особенно, в области от 15 до 50 мол. % AlCl_3 . Для системы AlCl_3 — NaCl эта остановка соответствует 152°C , а для системы AlCl_3 — KCl 257°C . По мере дальнейшего увеличения содержания AlCl_3 , кривые ликвидуса для обеих систем претерпевают резкий излом. Точка перехода для системы AlCl_3 — NaCl , очевидно, лежит при 152°C , а для системы AlCl_3 — KCl при 257°C . Эти точки соответствуют комплексам $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$. Затем наблюдается дальнейшее падение температур плавления этих комплексов, хотя и менее резкое, чем в указанной выше области концентраций. Это падение температур происходит: до 61 мол. % AlCl_3 и температуры 108°C — для системы AlCl_3 — NaCl и до 67 мол. % AlCl_3 и температуры 128°C — для системы AlCl_3 — KCl . По мере дальнейшего прибавления AlCl_3 до 80,8—80,9 мол. % наблюдается повышение температуры плавления, а выше — расщепление на два слоя. На кривых охлаждения, в интервале от 50 до 80,8 мол. % AlCl_3 , также отчетливо наблюдаются вторые остановки: для системы AlCl_3 — NaCl — при 108°C , а для системы AlCl_3 — KCl — при 128°C . Таким образом следует заключить, что в интервале от 0 до

¹ Полные данные — см. Записки Института химии АН УССР за 1940 г.

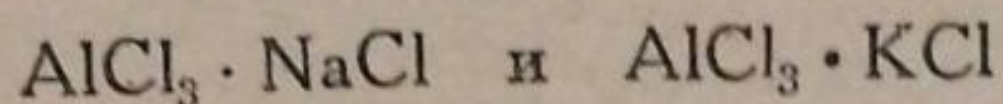
50 мол. % AlCl_3 выкристаллизовывается первой фазой в системе: $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$ — хлористый натр, а в системе $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ — хлористый калий. Второй фазой выкристаллизовывается в первой системе комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, а во второй системе $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$. В интервале от 50 до 61 мол. % AlCl_3 в системе $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$ первой фазой выкристаллизовывается комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, второй фазой AlCl_3 , а в системе $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ в интервале от 50 до 67 мол. % AlCl_3 первой фазой выкристаллизовывается комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$, а второй фазой AlCl_3 . В дальнейшем интервале, до области расслоения, первой фазой выделяется AlCl_3 , а в области расслоения оба слоя кристаллизуются одновременно при температуре 190°C , отвечающей температуре плавления AlCl_3 .

Из приведенных данных следует, что в системе $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$ образуется один комплекс в отношении моль на моль с температурой плавления 152°C или точка перехода и соответственно две эвтектики: первая — состава 1:1 с температурой плавления 152°C и вторая — состава 61 мол. % AlCl_3 и 39 мол. % NaCl с температурой плавления 108°C . Аналогично в системе $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ образуется один комплекс в отношении моль на моль с температурой плавления 257°C и соответственно две эвтектики: первая — состава 50 мол. % AlCl_3 и 50 мол. % KCl с температурой плавления 257°C и вторая — состава 67 мол. % AlCl_3 и 33 мол. % KCl с температурой плавления 128°C .

Сравнение полученных данных с литературными данными, в частности с работами Кендалла [3] и работой Боуда [4], показывает, что эти данные совпадают с данными Кендалла для комплексов $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$ и расходятся с данными Кендалла для точек совместной кристаллизации $\text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ и $\text{AlCl}_3 + \text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$ главным образом в области температур кристаллизации. В системе $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$ Кендалл констатирует такой же комплекс и эвтектику состава: 60 мол. % $\text{AlCl}_3 + 40$ мол. % NaCl с температурой плавления 116°C , а в системе $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ он констатирует такой же комплекс и эвтектику состава: 66 мол. % $\text{AlCl}_3 + 34$ мол. % KCl с температурой плавления 152°C .

Расхождение наших данных с данными Кендалла, очевидно, следует объяснить несовершенностью методики, которой пользовался Кендалл. Свои исследования он провел методом наблюдений температур плавления последних кристаллов. Кроме того, он совершенно не приводит температуры вторых остановок. Наши данные особенно хорошо это иллюстрируют на системе $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$, где вторые остановки почти совершенно постоянны.

Сопоставление наших данных с данными Боуда [4] показывает, что наши данные совпадают с данными Боуда о наличии комплексов



и противоречат его утверждению о наличии комплексов $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NaCl}$, $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{NaCl}$ и $2\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$. Это также следует объяснить несовершенством методики, которой пользовался Боуд, что иллюстрируется нашими результатами, по которым вторые остановки в области от 15 до 50 мол. % AlCl_3 выражены очень четко и резко. Кроме того, и простым глазом легко заметно, что окончательное остывание в указанной выше области происходит при указанной нами температуре.

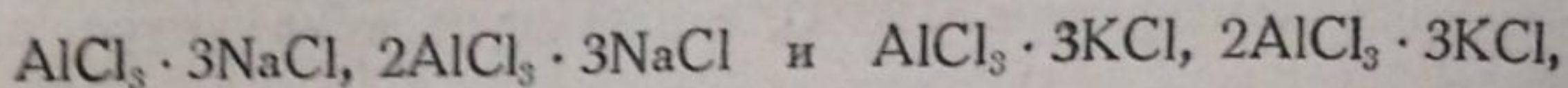
Выводы

1. Исследованы термическим анализом системы $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$ и $\text{AlCl}_3\text{—KCl}$ во всей области концентраций и построены диаграммы состояний.
2. Установлено наличие комплексов: в системе $\text{AlCl}_3\text{—NaCl}$ один

комплексе состава $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ с точкой плавления 152°C и в системе $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ один комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot \text{KCl}$ с точкой плавления 257°C .

3. Установлено наличие двух эвтектик для системы $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$: одна — с точкой плавления в 152°C , другая — состава 39 мол. % NaCl и 61 мол. % AlCl_3 с точкой плавления 108°C , что не совпадает с литературными данными. В системе $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ установлено наличие одной эвтектики с температурой плавления 257°C и другой — состава 33 мол. % KCl и 67 мол. % AlCl_3 с температурой плавления 128°C . Последнее также отличается от литературных данных.

4. Диаграммы состояний указывают на отсутствие комплексов



наличие которых отмечается в литературе [4].

Приношу искреннюю благодарность В. А. Плотникову за ценные указания при выполнении настоящей работы.

Поступило в редакцию
10 июля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kendall, Crittenden a. Miller, J. Am. Chem. Soc., **45**, 963, 1923.
2. Boud, Ann. Chim. Phys., **1**, 8, 1904.
3. В. А. Плотников, У. И. Шварцман, Журнал физич. химии, **12**, 120, 1938.
4. В. А. Избеков, Z. anorg. Chem., **143**, 80, 1925.
5. N. A. Puzin, J. Max, Z. anorg. Chem., **237**, 177, 1938.
6. В. А. Плотников и У. И. Шварцман, Записки Института хемії АН УРСР, **3**, 390, 1936.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

II. РАСТВОРИМОСТЬ ГЕЛИЯ В ЖИДКОМ АЗОТЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ

78,0—109,0°K И ДАВЛЕНИЯХ ДО 295 АТМ

М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский

Изучение растворимости гелия в жидком азоте при высоких давлениях представляет большой интерес не только с точки зрения термодинамики растворов газов в жидкостях. Данные о растворимости гелия в азоте (а также в метане и азото-метановой смеси) имеют первостепенное значение при разработке технологии получения гелия из природных газов. В процессе извлечения гелия этот ценнейший газ растворяется в жидкой фазе, что приводит к некоторым потерям гелия. Знание растворимости гелия позволяет уточнить величину этих потерь. Кроме того, данные о составе газовой фазы являются основой для установления технологического режима, обеспечивающего предельную чистоту получаемого гелия. По растворимости гелия в жидком азоте не представляет труда построить диаграммы $T-x$, $J-x$, с помощью которых легко осуществить основные технологические расчеты.

Рассматриваемая система азот—гелий при высоких давлениях почти не исследована. Можно упомянуть лишь работу Федоритенко и Руэмана [1], изучавших растворимость гелия в жидком азоте при давлениях до 140—150 атм. К сожалению, упомянутые авторы не приводят никаких цифровых данных (даны лишь графики), что несколько обесценивает эту работу и не позволяет ею пользоваться для проведения необходимых расчетов.

Таблица 1

Давление кг/см ²	Жидкость % He	Газ % He	Давление кг/см ²	Жидкость % He	Газ % He
Гелий — азот при 78,0° K			157	4,9	92,3
			187	5,6	93,1
1,0	0,0	0,0	220	6,2	94,1
18,5	0,5	92,1	253	7,0	94,4
44,5	0,9	94,6	285	7,9	94,5
68	1,5	96,5			
105	2,2	96,9	Гелий — азот при 109,0° K		
147	2,6	97,8			
208	3,7	98,4			
269	4,6	98,3	13,3	0,0	0,0
295	5,0	—	27,5	2,3	45,5
			44,5	3,5	58,3
Гелий — азот при 90,1° K			81	6,2	66,3
			112	8,2	70,5
3,5	0,0	0,0	139	10,6	75,5
20,7	0,6	73,3	180	13,1	76,6
35,1	1,1	82,9	232	15,9	79,7
59	2,1	88,7	249	16,7	81,4
95	3,5	90,2	286	18,3	82,5

Кроме того, представлялось важным изучить растворимость гелия при более высоких давлениях.

Экспериментальная часть

Определение растворимости гелия в жидком азоте производилось в ранее описанной [2] установке, основанной на принципе циркуляции газа через жидкую фазу. При работе применялся гелий, содержащий 11,6% азота, а также чистый азот (0,2% O_2). Анализ проб жидкости и газа производился на двух газовых весах системы Штока и Реттера. Точность анализа — 0,1% He. Температура в криостате поддерживалась постоянной в пределах 0,05—0,07°.

В табл. 1 приводятся результаты определений.

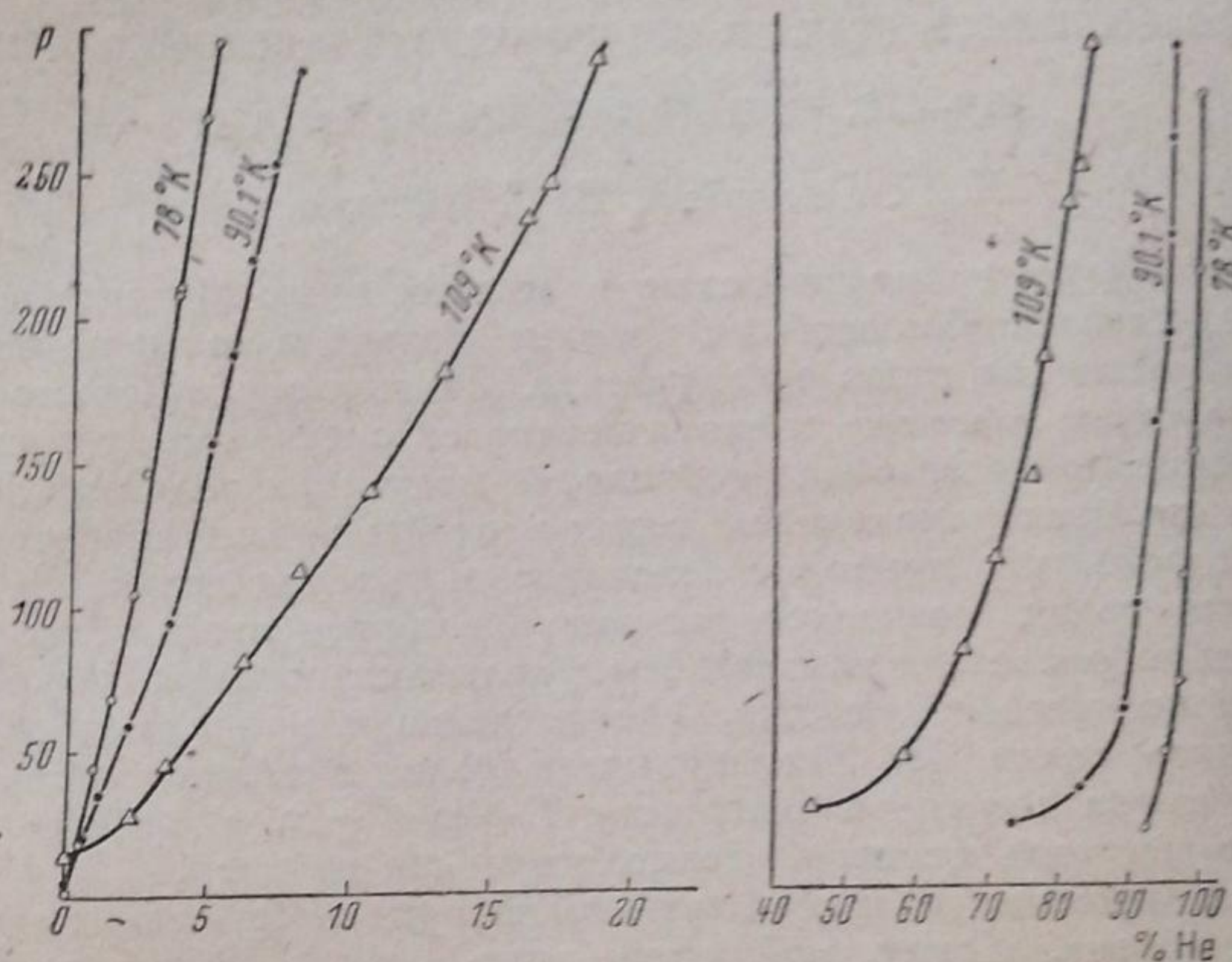


Рис. 1

Данные табл. 1 нанесены на график $p-x$ (рис. 1), причем содержание гелия в жидкой фазе (слева) показано в большем масштабе.

Из рассмотрения рис. 1 очевидно, что растворимость гелия в жидком азоте, взятая при равных $p-p_{N_2}^0$ (где $p_{N_2}^0$ — упругость насыщенного пара азота), возрастает с повышением температуры.

Обсуждение результатов

В случае разбавленного раствора газа в жидкости имеет место зависимость [3]:

$$\lg \frac{f_2'}{N_2} = \lg k + \frac{\bar{v}_2(p-p_1^0)}{2,303RT}, \quad (1)$$

где f_2' — летучесть газа; N_2 — молярная доля растворенного газа в жидкой фазе; \bar{v}_2 — парциальный молярный объем растворенного газа; p — общее давление; p_1^0 — упругость насыщенного пара растворителя при температуре T ; k — коэффициент Генри.

Отсутствие данных о сжимаемости газовых смесей гелий-азот не позволило нам установить, в каком интервале концентраций гелия в газообразной фазе летучесть его может быть рассчитана по правилу Льюиса-Рендалла. Проведенный в предыдущей работе [2] аналогичный расчет для смесей водород-азот показал, что при концентрациях водорода в газообразной фазе, превышающих 60%, применение правила Льюиса-Рендалла не приводит к значительным погрешностям. В настоящей работе мы имели дело с концентрациями гелия в газообразной фазе, как

правило, превышающими 60—70%. Поэтому мы сочли возможным полагать

$$f_2' = f_2^\circ \cdot N_2', \quad (2)$$

где f_2° — летучесть чистого газа при давлении p и N_2' — молярная доля газа в газообразной фазе.

Расчет летучести чистого гелия производился по графикам Ньютона [4], так как при указанных температурах данные о сжимаемости гелия [5, 6, 7] имеются лишь для давлений, не превышающих 100 атм. Проведенные нами расчеты показали, что графики Ньютона вполне удовлетворительно сходятся с экспериментальными данными.

На рис. 2 по абсциссе отложены величины $p - p_{N_2}^\circ$, по ординате

$$\lg \frac{f_{He}^\circ \cdot N_{He}'}{N_{He}}$$

Из рассмотрения рис. 2 следует, что в интервале давлений 50—300 атм исследованная система подчиняется уравнению (1). При более низких давлениях точность анализа (0,1% He) является недостаточной для суждения о характере раствора. Достаточно указать, что при 78,0°K и 20 атм изменение концентрации гелия в жидкой фазе на 0,1% обуславливает изменение величины $\lg \frac{f_{He}^\circ \cdot N_{He}'}{N_{He}}$ на 0,08. Отклонения экспериментальных точек от проведенных прямых на

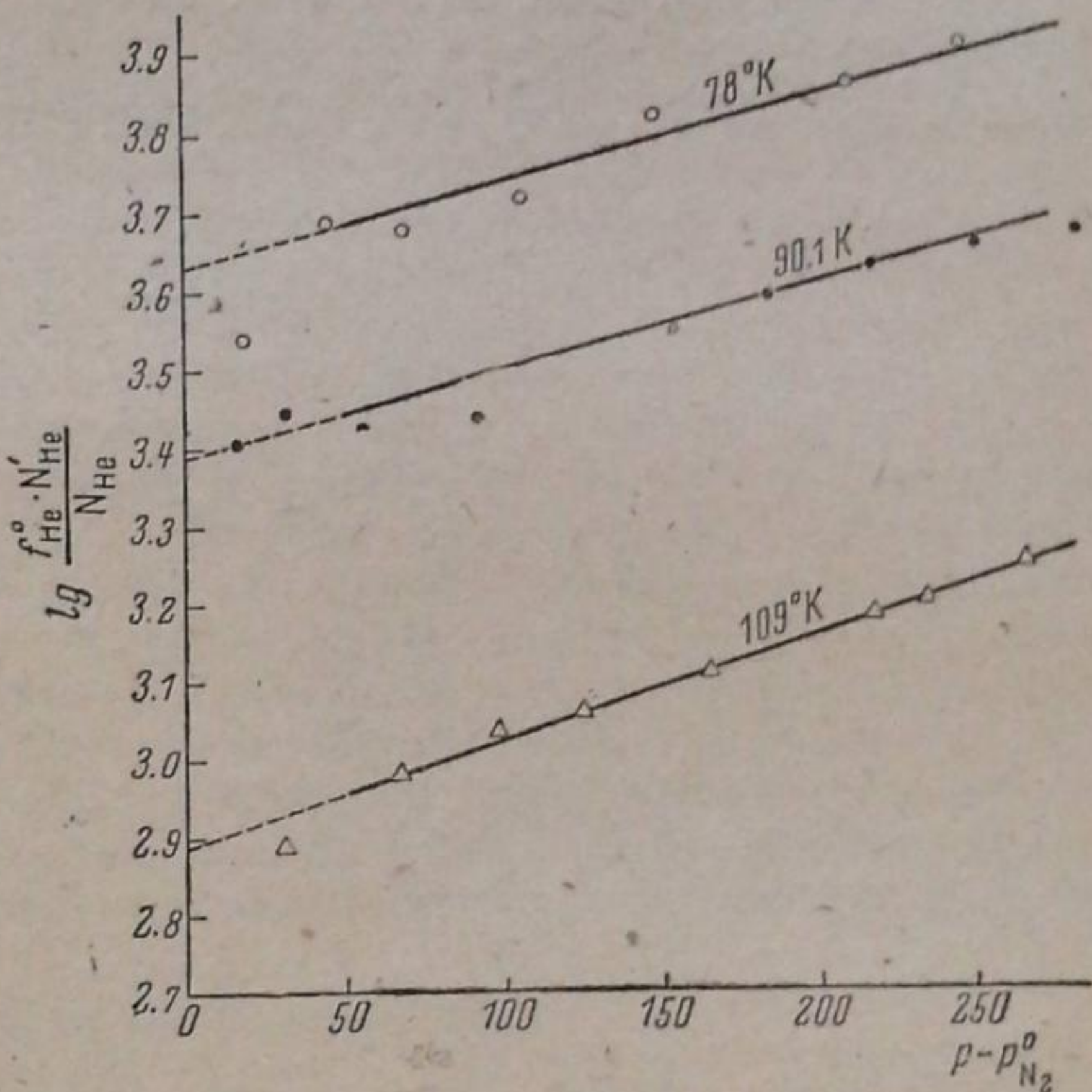


Рис. 2

рис. 2 при давлениях 50—300 атм, как правило, не превышают возможной погрешности анализа.

Из полученных прямых нами были вычислены коэффициенты Генри и парциальные молярные объемы гелия в смеси гелий-азот, которые сведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что коэффициент Генри в системе гелий—азот резко возрастает с понижением температуры.

Таблица 2

	Температура °K		
	78,8	90,1	109,0
k	4290	2450	770
v_{He} в см ³	17,7	20,4	23,0

Выводы

1. Определена циркуляционным методом растворимость гелия в жидком азоте при температурах 78,0, 90,1 и 109,0°K и давлениях до 295 атм.
2. Определено содержание гелия в газообразной фазе при тех же условиях.

3. Показано, что при температурах $78,0-109,0^{\circ}\text{K}$ бинарная система гелий—азот в интервале давлений $50-300$ атм подчиняется законам разбавленных растворов.

4. Вычислены величины коэффициента Генри и парциальные молярные объемы растворенного гелия при указанных температурах.

Москва
Всесоюзный электротехнический
институт

Поступило в редакцию
14 октября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fedoritenko, M. Ruhemann, *Techn. Phys. URSS*, IV, 1, 36, 1937.
2. М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский, И. Г. Гурвич, *Журнал физич. химии*, 13, 1669, 1939.
3. Кричевский, Казарновский, *Журнал физич. химии*, 9, 317, 1937.
4. Newton, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 302, 1935.
5. Holborn, Otto, *Z. Phys.* 30, 320, 1924.
6. Holborn, Otto, *Z. Phys.*, 38, 359, 1926.
7. Voka, Kammerlingh Onnes, *Comm. Leiden*, 170a, 1924.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ—ПАР В СИСТЕМЕ АММИАК—МЕТАН—АЗОТ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

П. Е. Большаков и Е. С. Лебедева

Изучению растворимости азота и водорода в жидком аммиаке посвящено достаточное количество работ как с чистыми газами, так и с их бинарными смесями. Работа Ларсона и Блека [1] по растворимости азото-водородной смеси (1:3) в жидком аммиаке в интервале температур от -20 до $+20^\circ$ при 50, 100 и 150 атм положила начало исследованиям в этой области. Вслед за этой работой Ипатьев и Теодорович [2] изучили растворимость водорода в аммиаке в интервале давлений от 15 до 250 атм при 25°C и в интервале температур от 15 до 25°C при 100 атм. Этот интервал давлений и температур не мог удовлетворить требованиям промышленности, а поэтому более поздние работы Вибе и Триммерна [3, 4], Вибе и Гэдди [5] по изучению растворимости водорода и азота в аммиаке, Большакова [6] по растворимости азото-водородной смеси (1:3) в аммиаке и, наконец, данная работа по изучению равновесий жидкость—пар в системе азот—метан—аммиак, — все охватывают значительно более широкий интервал давлений и температур. Одновременно с изучением растворимости азото-метановой смеси в аммиаке исследовано также равновесное содержание паров аммиака в сжатой азото-метановой смеси.

Экспериментальная часть

Для изучения растворимости газов в жидкостях под давлением, в основном существуют два способа. Метод барботажа газа через жидкость пригоден, если последняя имеет небольшую упругость пара [7, 8, 9]. Для растворителей с большой упругостью пара равновесие между газовой и жидкой фазами достигалось встряхиванием или качанием автоклава [3, 4, 5]. В данной работе был применен третий метод — перемешивание жидкости электромагнитной мешалкой, установленной внутри автоклава.

Изучение растворимости азото-метановой смеси в жидком аммиаке проводилось в стальном автоклаве 1 емкостью около 2,5 л (рис. 1). Для перемешивания аммиака с газом внутри автоклава установлена электромагнитная мешалка. Температура аммиака и газа в автоклаве принималась равной температуре термостата 2, в котором помещен автоклав. Температура измерялась ртутным термометром с делениями на $0,1^\circ\text{C}$. Давление до 200 атм измерялось манометром Шеффера с делением шкалы в 2 атм, выше 200 атм — манометром Бурдона. Манометры калибровались в Палате мер и весов; ошибка при измерении давления не превышала 1—2%.

Автоклав на $\frac{1}{3}$ своего объема заливался из баллона жидким аммиаком. Продажный аммиак освобождался от растворенных в нем газов выпуском части аммиака в атмосферу. Компримированная азото-метановая смесь поступала в автоклав, проходя предварительно через очистку хлористым кальцием, активированным углем и ватой.

Жидкий аммиак в автоклаве перемешивался при постоянной температуре в течение 6 час. с перерывами для остывания соленоида. Понижение давления вследствие растворения газа компенсировалось введением азото-метановой смеси. Пробы для анализа жидкой и газовой фаз отбирались одновременно через каждые 2—3 часа, до совпадения результатов. Определение растворимости при заданных температуре и давлении требовало от 12 час. до 6 суток (при высоких температурах и давлениях).

После тщательной продувки линии жидкий аммиак дросселировался через вентиль Гофера 3 и собирался при атмосферном давлении над $\frac{1}{2} N$ или $1N$ серной кислотой в стеклянном приборе. Прибор состоял из колбы и груши, установленных одна над другой. В нижнюю колбу заливалась 500 см³ кислоты и затем кислота засасывалась в грушу до заполнения последней. Поступающие аммиак и растворенный в нем газ

вытесняли кислоту обратно в колбу. Аммиак при этом поглощался кислотой, а газ собирался в верхней части груши. Емкость груши около 400 см³, что позволяло, в зависимости от объема растворенного в аммиаке газа, брать для анализа от 2 до 8 г аммиака. Собранный таким образом газ переводился через хлор-кальциевую трубку 5 в бюретку 6, где его объем измерялся над ртутью с точностью до 0,05 см³. Затем газ

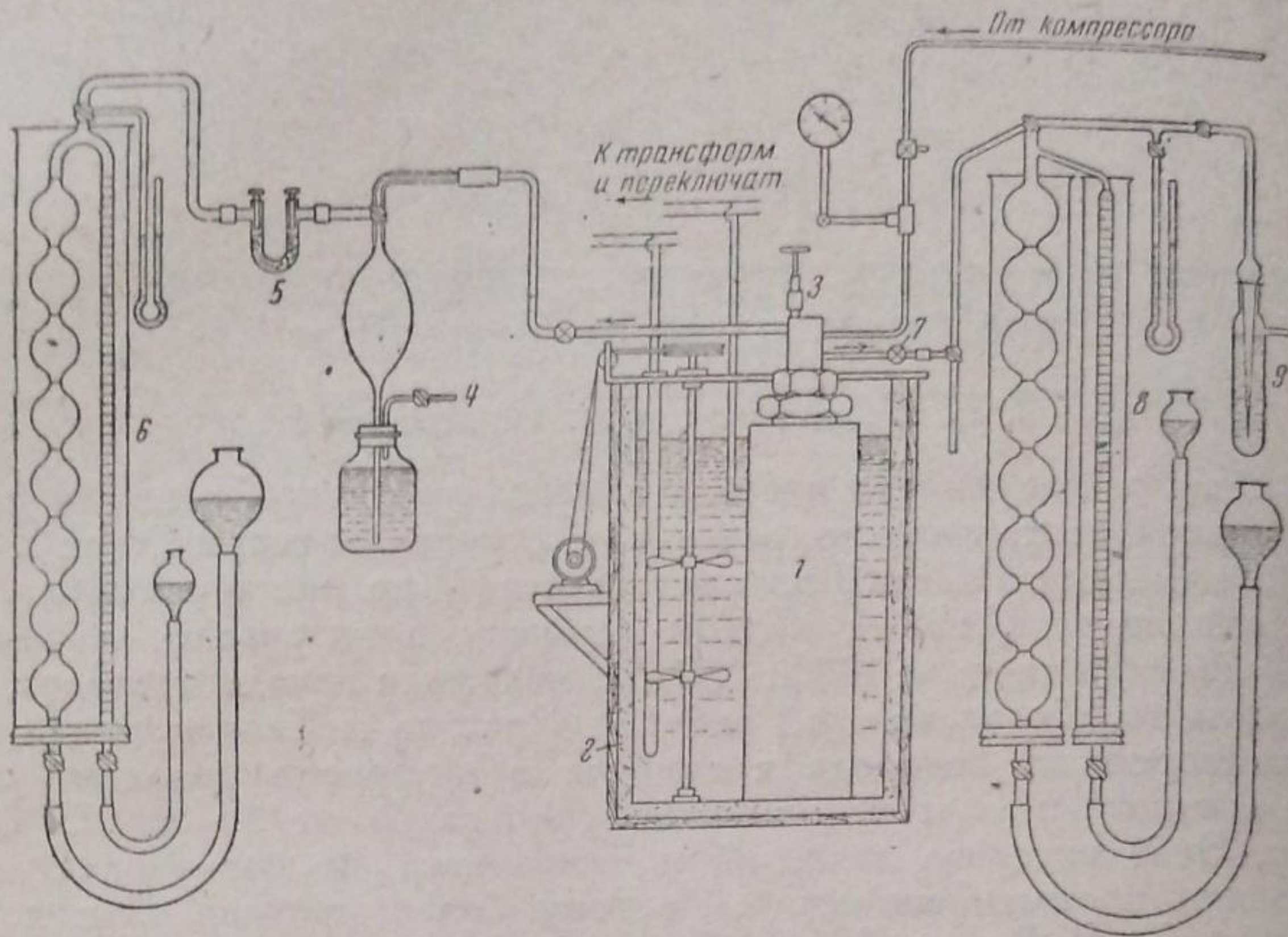


Рис. 1. Схема установки по изучению растворимости метана под давлением и содержания паров аммиака в сжатом газе;

анализировался на содержание в нем метана путем сжигания над окисью меди. Количество аммиака определялось титрованием залитой в прибор кислоты раствором щелочи. По полученным данным определялась растворимость газа, выраженная в кубических сантиметрах газа при 0° С и 760 мм Hg на 1 г аммиака. Результаты представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1

Растворимость азото-метановой смеси¹ (78,8% CH₄ + 21,2 N₂) в жидком аммиаке в см³ газа при 0°, 760 мм Hg на 1 г NH₃ (экспериментальные данные)

P атм	Температура °С											
	-20			0			25			50		
	количество определений	растворимость смеси	% CH ₄ в раствор. газе	количество определений	растворимость смеси	% CH ₄ в раствор. газе	количество определений	растворимость смеси	% CH ₄ в раствор. газе	количество определений	растворимость смеси	% CH ₄ в раствор. газе
50	1	11,56	92,28	1	14,91	91,2	2	16,70	89,70	1	19,54	87,72
100	1	19,37	91,43	4	25,55	89,8	4	34,93	89,19	1	50,32	86,66
200	3	26,76	90,11	2	39,62	88,3	2	64,74	87,71	1	103,72	84,95
400	2	33,11	88,41	3	52,91	87,3	3	96,45	85,54	2	167,83	82,71
508	2	35,26	87,75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
561	—	—	—	3	58,30	86,2	3	112,15	84,46	3	202,28	81,56

Для анализа газовой фазы газ дросселировался через вентиль Гофера 7 (рис. 1). После тщательной продувки как линии, так и измерительной бюретки 8, газ отби-

¹ Состав равновесных газовых фаз дан в табл. 2.

рался для анализа в количестве 350—380 см³. После измерения объема газа над ртутью, он вытеснялся из бюретки и пробулькивался через 0,1 N серную кислоту 9 для поглощения и определения содержащегося в газе аммиака. Газ, освобожденный от аммиака, собирался

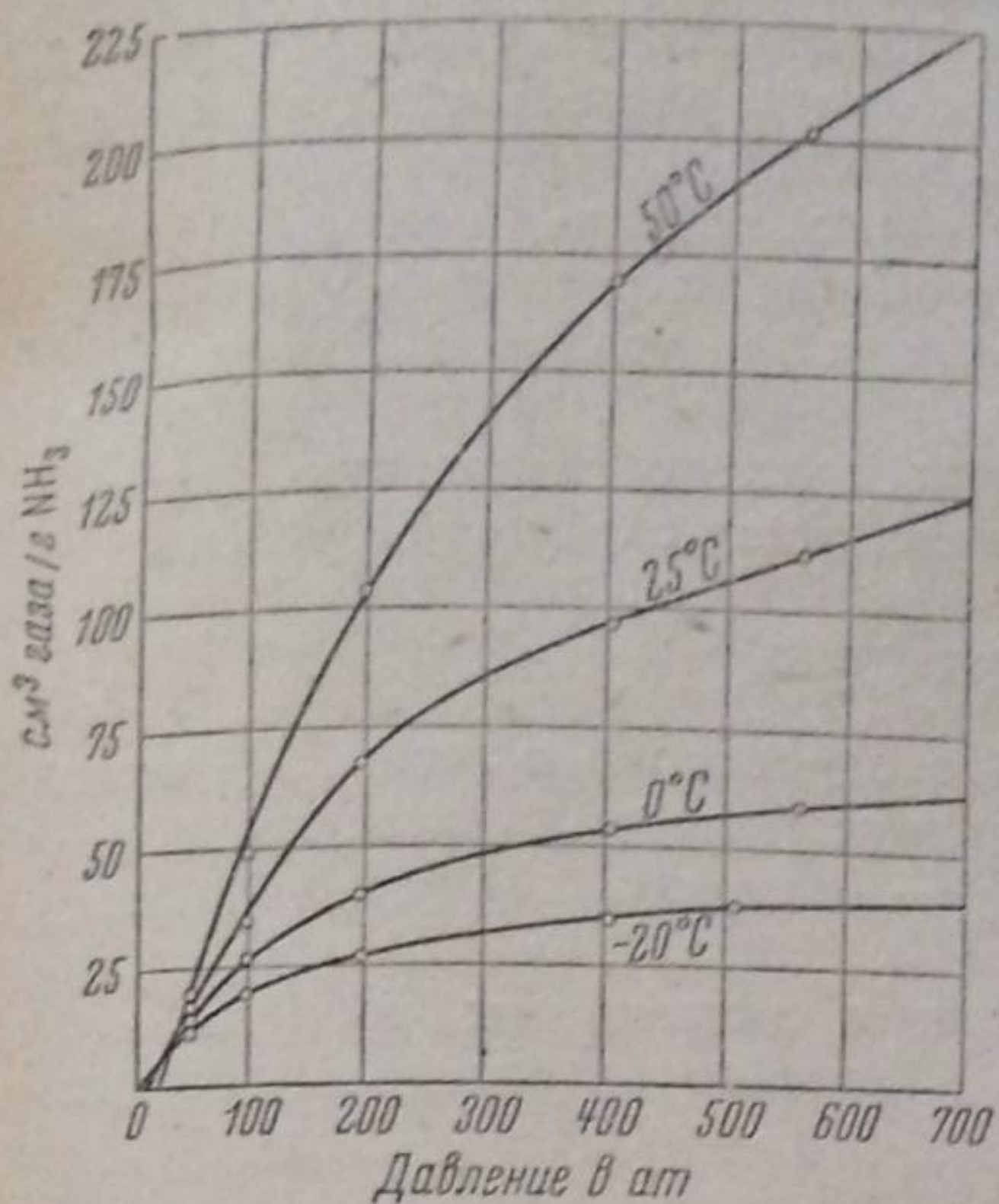


Рис. 2. Растворимость азото-метановой смеси (78,8% CH₄ + 21,2% N₂) в аммиаке

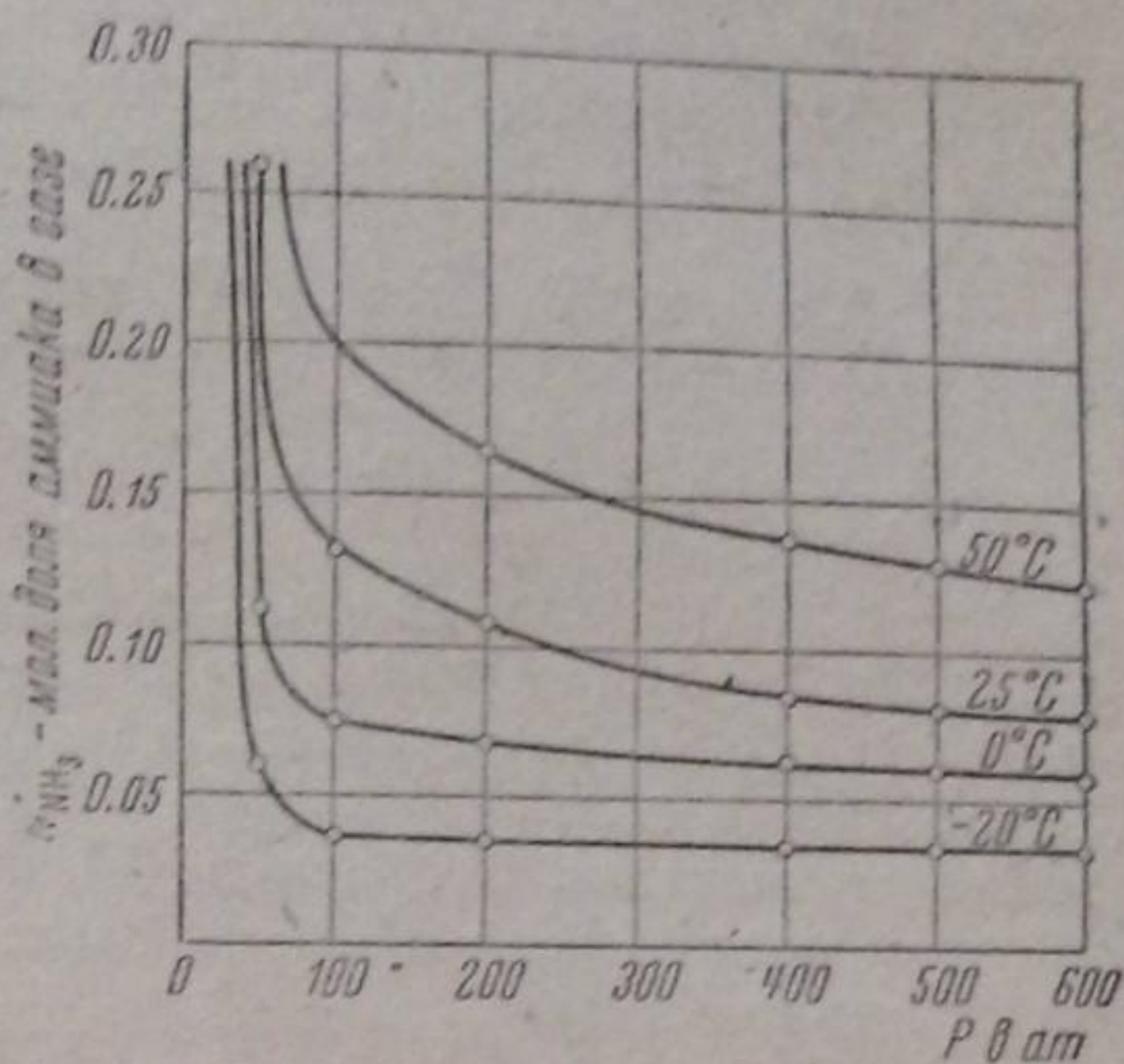


Рис. 3. Содержание аммиака в сжатой азото-метановой смеси (78,8% CH₄ + 21,2% N₂)

и анализировался на содержание в нем метана. На основании полученных данных, рассчитано равновесное содержание аммиака в газовой фазе (табл. 2 и рис. 3). В табл. 1 и 2 и рисунке процент CH₄ означает объемное процентное содержание метана в газовой фазе за вычетом аммиака (т. е. % CH₄ + % N₂ = 100). Содержание метана в газовой фазе немного менялось с давлением, поэтому в табл. 2 для каждой температуры дан средний процент метана в исследованном интервале давлений.

Таблица 2

Содержание паров аммиака в сжатой азото-метановой смеси в молярных долях (экспериментальные данные)

P атм	Температура °C			
	-20	0	25	50
50	0,0510	0,1117	0,2592	
100	0,0367	0,0752	0,1316	0,2005
200	0,0357	0,0684	0,1077	0,1643
300	0,0350	0,0648	0,0927	0,1457
400	0,0344	0,0628	0,0843	0,1366
500	0,0341	0,0601	0,0808	0,1290
600	0,0339	0,0580	0,0789	0,1228
% CH ₄ в газовой фазе	81,2	79,4	78,4	77,6

Обсуждение результатов

Газовая фаза. Составы газовой фазы, в условиях ее равновесия с различными растворителями под давлением, изучены совершенно недостаточно. Ряд исследователей, изучая растворимость газов, анализи-

ровал лишь жидкую фазу, оставляя неизученной газовую фазу, исследование которой требует большей точности и большей затраты времени. Отсутствие достаточного количества данных в этой области является также причиной отсутствия теоретически обоснованных уравнений, которые позволяли бы предсказать содержание пара растворителя в сжатых газах при равновесии жидкость — газ. Попытки, предпринятые для разрешения этой проблемы, как то: применение закона Гиббса-Дальтона [10, 11], правила Льюиса-Рендалла [12], комбинирование констант в уравнении состояния [13], не дали удовлетворительных результатов для смесей газ-пар.

Кричевский и Хазанова [14], применяя электростатическую теорию растворов полярного пара в неполярном газе, дают следующее уравнение:

$$RT \ln \frac{f_1^\circ}{k_2} = \frac{N\mu^2}{3a^3} \cdot \frac{P^\circ}{v_1^\circ + P^\circ}, \quad (1)$$

где k_2 — коэффициент Генри для пара в его растворе в газе; N — число Авогадро; μ — дипольный момент; a — радиус полярной молекулы; v_1° — молярный объем неполярного газа; P° — молярная поляризация газа; f_1° — летучесть газа.

Для применения уравнения (1) к нашим данным мы приняли, что молярный объем азото-метановой смеси аддитивно складывается из объемов чистых компонентов:

$$v_1^\circ = N_{N_2} \cdot v_{N_2}^\circ + N_{CH_4} v_{CH_4}^\circ;$$

тогда летучесть смеси может быть вычислена по уравнению

$$\lg f_1^\circ = N_{N_2} \lg f_{N_2}^\circ + N_{CH_4} \lg f_{CH_4}^\circ,$$

где f_1° — летучесть азото-метановой смеси при условиях опыта; $f_{N_2}^\circ$ и $f_{CH_4}^\circ$ — летучесть чистых азота и метана при тех же условиях; $v_{N_2}^\circ$ и $v_{CH_4}^\circ$ — молярные объемы чистых азота и метана; N_{N_2} и N_{CH_4} — молярные доли азота и метана в газовой фазе (освобожденной от аммиака).

Коэффициент Генри k_2 вычислялся по уравнению

$$k_2 = \frac{f_{NH_3}^\circ}{N_{NH_3}},$$

в котором $f_{NH_3}^\circ$ — летучесть паров аммиака, совпадающая, конечно, с летучестью жидкого аммиака; N_{NH_3} — молярная доля аммиака в газовой фазе, экспериментально нами определенная.

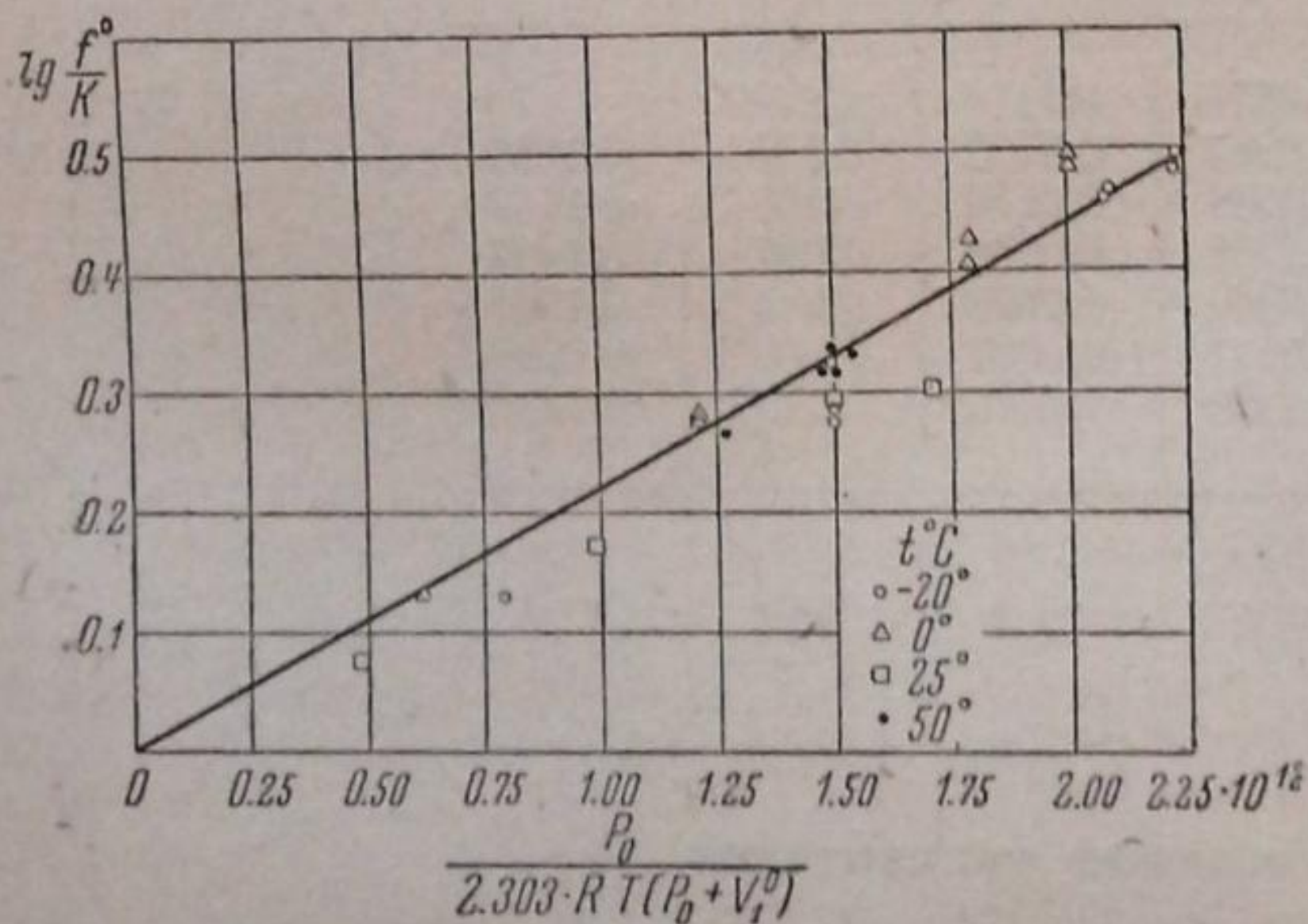


Рис. 4. Содержание аммиака в сжатой азото-метановой смеси (78,8% CH_4 + 21,2% N_2) [проверка уравнения (1)]

Для вычисления v_1° использованы данные по сжимаемости метана Кейса и Квалнеса [15, 16] и азота, обработанные Деминг и Шуп [17]; летучести азота взяты из работ Деминг и Шуп; летучесть метана вычислена нами графически по уравнению Льюиса-Рендалла [12]

$$\lg \frac{f}{P} = \frac{1}{2,303 \cdot RT} \int_0^P (v - v_{id}) dP. \quad (2)$$

Молярная поляризация P° для азота по данным Ми-

чельса, Джвонера и Сандера [18] равна 4,349 см³. Для метана P^0 , вычисленная по данным Кейса [19], равна 6,763 см³. Молярная поляризация для азото-метановой смеси вычислена по уравнению:

$$f_{N_2, CH_4}^0 = N_{N_2} P_{N_2}^0 + N_{CH_4} P_{CH_4}^0.$$

Проверка уравнения (1) по нашим данным (рис. 4) показала, что это уравнение оправдывается с ошибкой, не превышающей в худшем случае 10%.

Учитывая наличие некоторой экспериментальной ошибки, мы можем сказать, что уравнение (1) вполне применимо для расчета молярной доли аммиака в чистом метане или азото-водородной смеси с примесью метана. При этом надо, конечно, пользоваться соответствующими значениями для f_1^0 , v_1^0 и P^0 . Определенное нами численное значение $N\mu^2/3a^3$, равное $2,2 \cdot 10^{11}$ эрг⁻¹, остается без изменения.

Таблица 3

Содержание паров аммиака в сжатом метане и молярных долях [вычислено по уравнению (3)]

P атм	Температура °C							
	-20	-10	0	10	20	30	40	50
50	0,0557	0,0817	0,1133	0,1525	0,201	0,261	0,338	0,421
100	0,0493	0,0650	0,0822	0,1029	0,129	0,163	0,208	0,263
200	0,0485	0,0626	0,0780	0,0954	0,116	0,139	0,167	0,199
300	0,0477	0,0618	0,0762	0,0916	0,109	0,129	0,152	0,180
400	0,0453	0,0585	0,0720	0,0864	0,102	0,120	0,141	0,166
500	0,0428	0,0549	0,0680	0,0819	0,0964	0,111	0,126	0,141
600	0,0402	0,0521	0,0640	0,0764	0,0895	0,104	0,119	0,136

На рис. 5 и в табл. 3 приведено содержание аммиака в чистом метане, вычисленное нами по уравнению:

$$\lg \frac{f_1^0}{k_2} = 2,2 \cdot 10^{11} \frac{P^0}{2,303 RT(v_1^0 + P^0)}, \quad (3)$$

где f_1^0 — летучесть чистого метана при данных давлении и температуре; v_1^0 — молярный объем метана; $P^0 = 6,763$ см³.

Из уравнения (1) видно, что содержание аммиака в газовой фазе зависит от природы газа, а именно, оно растет с увеличением молярной поляризации P^0 газа и убывает при возрастании летучести газа.

Таким образом вопрос о повышенном содержании паров аммиака, остающихся в сжатом газе после конденсации в установках синтеза аммиака, можно считать выясненным. При проектировании это обстоятельство необходимо учесть и вносить поправку в данные Ларсона и Блека, что легко произвести, пользуясь уравнением (1).

Жидкая фаза. Изучение растворимости азото-метановой смеси было предпринято нами с тем, чтобы на основании полученных дан-

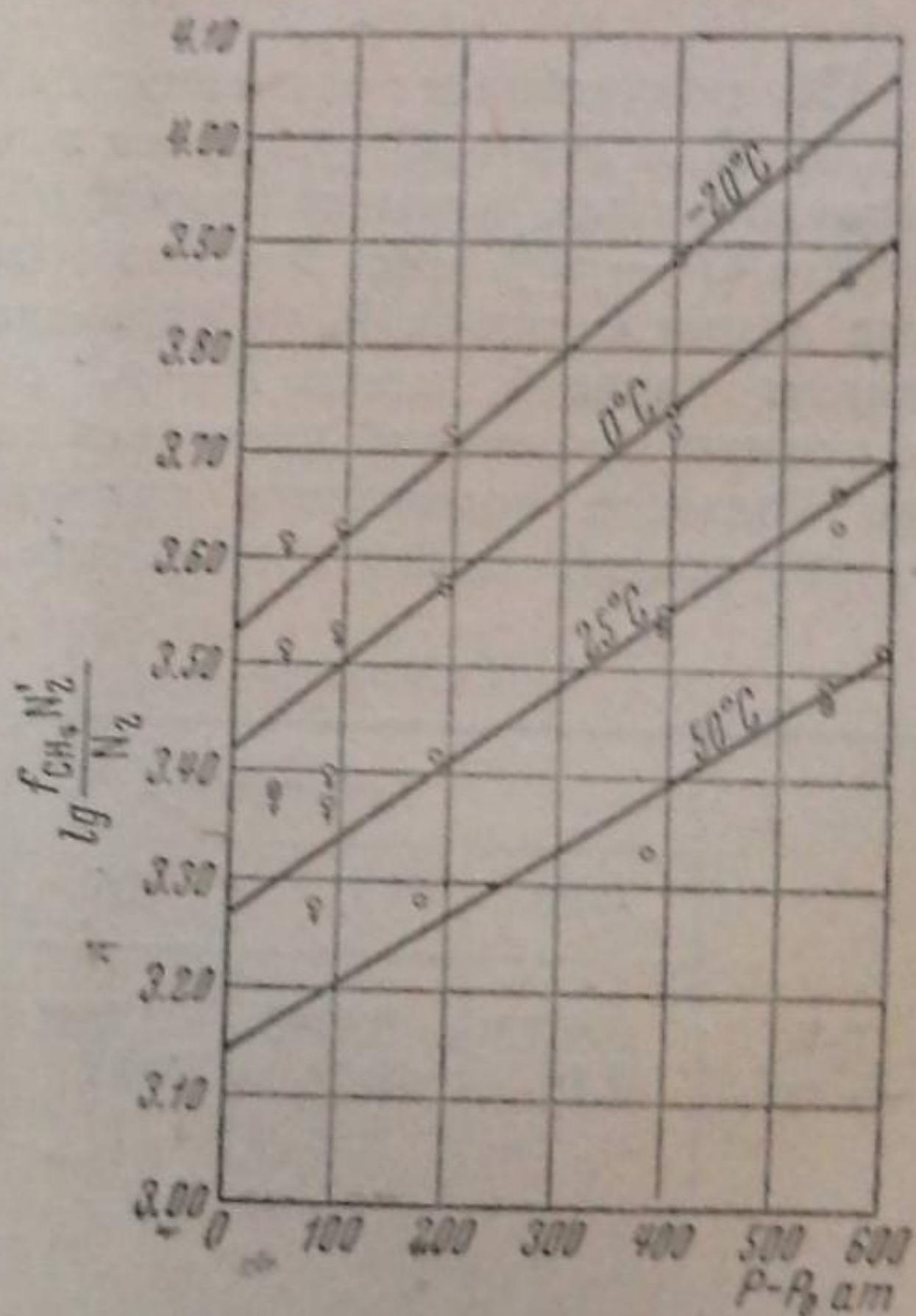


Рис. 5. Растворимость метана в аммиаке из азото-метановой смеси

ных, пользуясь термодинамическим уравнением Кричевского-Казарновского [20, 21] для разбавленных растворов:

$$\lg \frac{f_2^\circ N_2'}{N_2} = \lg k + \frac{\bar{v}_2 (P - p_1^\circ)}{2,303 RT}, \quad (4)$$

где f_2° — летучесть чистого метана при T и P ; N_2' — молярная доля метана в газовой фазе; N_2 — молярная доля метана в жидкой фазе; \bar{v}_2 — парциальный молярный объем растворенного в жидком аммиаке метана; k — коэффициент Генри для метана, растворенного в жидком аммиаке; P — общее давление в атм; p_1° — давление насыщенных паров чистого аммиака, — найти значения для k и \bar{v}_2 и по ним вычислить растворимость чистого метана в жидком аммиаке.

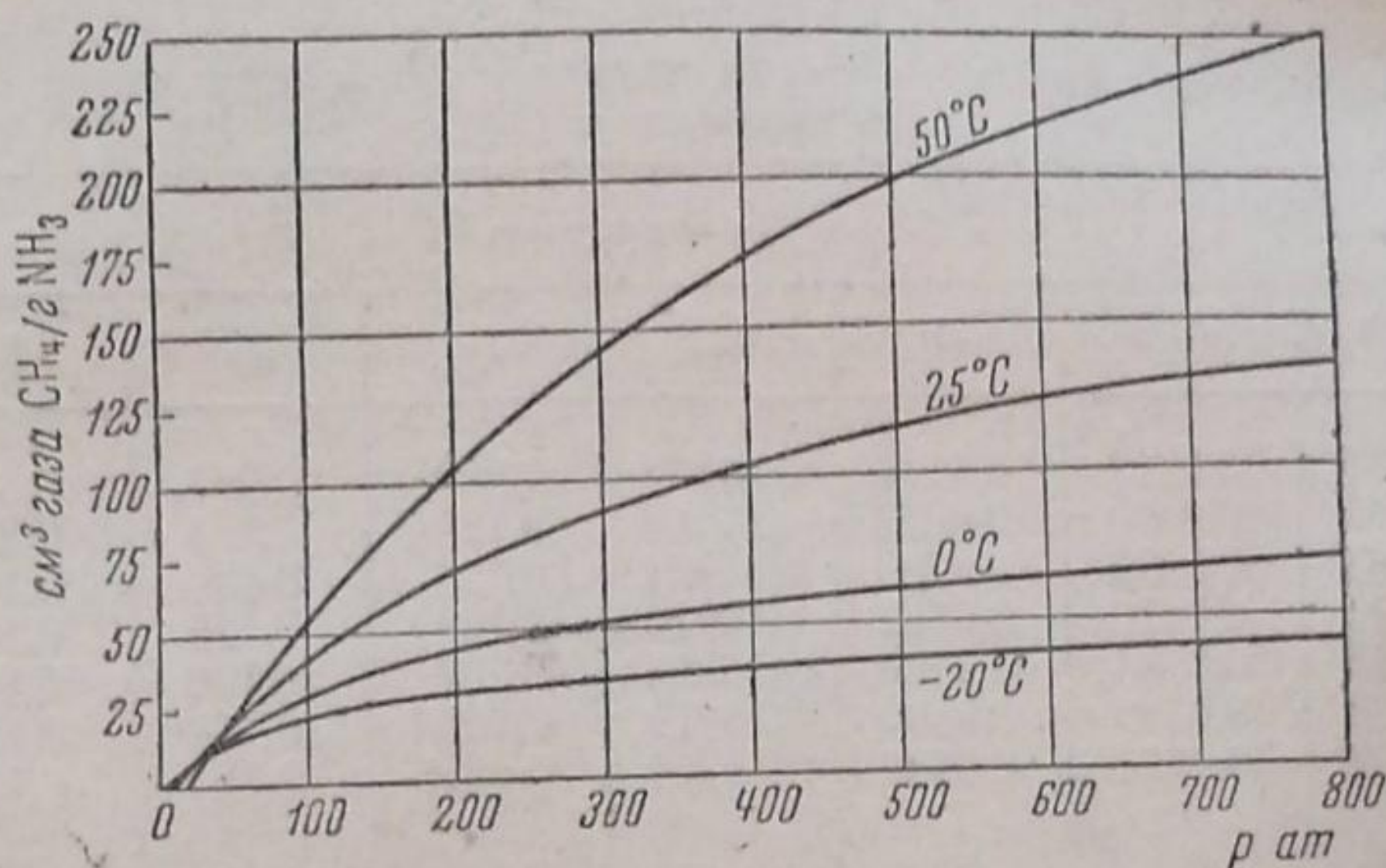


Рис. 6. Растворимость метана в жидком аммиаке

По полученным экспериментальным данным о содержании метана в жидкой и газовой фазах, мы вычислили значения $\lg f_2^\circ N_2'/N_2$ для всех исследованных нами температур и давлений и нанесли их на график против $(P - p_1^\circ)$. Рис. 5 показывает, что точки хорошо ложатся на прямые линии с ошибкой, не превышающей несколько процентов, за исключением случаев, когда $P - p_1^\circ$ равно 100 и 50 атм. Эти отклонения от прямых при низких давлениях вызваны, вероятно, тем обстоятельством, что большое содержание аммиака в газовой фазе при этих давлениях делает сомнительным вычисление летучести метана по правилу Льюиса-Рендалла ($f_2^\circ N_2'$).

Таблица 4

	Температура °C			
	-20	0	25	50
$\lg k$	3,5318	3,4195	3,2666	3,1411
\bar{v}_2 см³	42,18	41,89	39,17	36,61

Для 50°С уравнение (4) хуже передает результаты, видимо из-за большой растворимости метана, т. е. раствор аммиак-метан выходит за предел разбавленных растворов, для которых справедливо уравнение (4).
Полученные нами значения для k и \bar{v}_2 для метана (табл. 4) были применены для вычисления растворимости чистого метана в жидком аммиаке. Результаты этих вычислений приведены на рис. 6. При этом значение для N_2' — молярной доли метана в газовой фазе взято равным $(1 - N_{\text{NH}_3})$, где N_{NH_3} — молярная доля аммиака в газовой фазе — вычислялась по уравнению (3).

Выводы

1. Изучено содержание паров аммиака в сжатой азото-метановой смеси, в равновесии с жидкой фазой при -20° , 0° , 25° и 50° C в интервале давлений от 50 до 560 атм.

2. Вычислено на основании электростатической теории содержание паров аммиака в сжатом метане в интервале температур от -20 до $+50^{\circ}$ C и в интервале давлений от 50 до 600 атм.

3. Изучена растворимость азото-метановой смеси в жидком аммиаке при -20° , 0° , 25° и 50° C и в интервале давлений от 50 до 560 атм.

4. На основании экспериментальных данных вычислена растворимость чистого метана в жидком аммиаке от -20 до $+50^{\circ}$ C и от 50 до 600 атм давления.

Москва
Институт азота

Поступило в редакцию
20 ноября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. Larson a. Black, Ind. Eng. Chem., 17, 715, 1925.
2. В. В. Ипатьев и В. П. Теодорович, Журнал общей химии, 2, 305, 1932.
3. R. Wiebe a. F. Tremearne, J. Am. Chem. Soc., 55, 975, 1933.
4. R. Wiebe a. F. Tremearne, J. Am. Chem. Soc., 56, 2357, 1934.
5. R. Wiebe a. V. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 59, 1984, 1937.
6. П. Е. Большаков, Бюллетень ГИА, май, 8 и 9, 1933.
7. И. Р. Кричевский, Жаворонков и Цивилев, Журнал физич. химии, 9, 317, 1937.
8. R. Wiebe a. V. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 56, 76, 1934.
9. Я. Д. Зельвенский, Журнал хим. пром., 14, 1250, 1937.
10. W. Gibbs, Thermodynamics, 1928.
11. Dalton, Gilb. Ann. Phys., 12, 385, 1802.
12. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, 1936.
13. Ван-дер-Ваальс и Констан, Курс термостатии, 1936.
14. И. Р. Кричевский и Хазанова, Acta Physicochimica URSS, 10, 199, 1939.
15. Keyes a. Burks, J. Am. Chem. Soc., 49, 1403, 1927.
16. Kvalnes a. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 53, 394, 1931.
17. Deminga a. Shupe, Phys. Rev., 37, 638, 1931.
18. A. Michels, A. Jaspers a. P. Sanders, Physica, I, 627, 1934.
19. Keyes, Uhlig a. Kirkwood, J. Chem. Phys., 1, 155, 1933.
20. И. Р. Кричевский и Я. С. Казариновский, Журнал физич. химии, 6, 1321, 1935.
21. И. Р. Кричевский, Журнал физич. химии, 9, 317, 1937.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ЖИДКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗ В БИНАРНОЙ СМЕСИ МЕТАН-ЭТИЛЕН

Л. М. Волова¹

Для научно обоснованного проектирования и эффективного проведения технологического процесса разделения коксового газа и пирогаза требуется знание ряда физико-химических констант. При проектировании ректификационных разделительных аппаратов особенно необходимы диаграммы равновесного сосуществования жидкой и газовой фаз разделяемых смесей.

Опубликован ряд работ [1—7] по исследованию равновесия бинарных и тройных смесей компонентов коксового газа и пирогаза. Однако имеющиеся исследования не охватывают всех сочетаний компонентов этих газов.

Настоящая работа и была предпринята с целью пополнения недостающих в этой области данных.

Экспериментальная методика

Для исследования был использован циркуляционный метод, впервые примененный Инглисом [8] и усовершенствованный затем Доджем и Данбаром [9]. Этот метод заключается в том, что образующийся равновесный пар многократно циркулирует через жидкость, что обеспечивает совершенное и быстрое установление равновесия. Наша установка для определения равновесия состоит из: а) установки для получения чистого метана; б) установки для получения чистого этилена; в) продувного криостата; г) камеры равновесия; д) циркуляционного насоса; е) приборов для измерения температур; ж) приборов для измерения давления; з) приборов для анализов газовой смеси метан-этилен.

Получение чистого метана. Для получения чистого метана мелитовольский природный газ пропускали через поглотители, наполненные 1,5% раствором AgNO_3 в концентрированной серной кислоте [10]. Затем метан конденсировали и окончательно очищали откачиванием от низкокипящих примесей. Чистота метана проверялась определением его тройной точки. В тройной точке температура очищенного метана совпадала с температурой тройной точки, найденной Вершойлем [1].

Получение чистого этилена. Этилен получался [11] взаимодействием бромистого этилена с металлическим цинком в спиртовом растворе. Для очистки жидкий этилен подвергали многократной дистилляции, причем первые и последние порции дистиллята удаляли из установки. Чистота этилена определялась химическим анализом и составляла 100%.

Продувной криостат. В качестве низкотемпературной ванны применялся продувной криостат [12], состоящий из двух сосудов Дьюара (рис. 2). Один из них (2), емкостью около 4 л, наполнялся жидким кислородом.

Через змеевик 3, погруженный в жидкий кислород, пропускался воздух, предварительно очищенный от углекислоты и влаги. Воздух, охлажденный в змеевике до температуры жидкого кислорода, поступал в змеевик 5 второго сосуда Дьюара 4, наполненного пентаном. Холодный воздух, проходя через змеевик, охлаждал пентан до требуемой температуры. Тонким регулированием количества подаваемого воздуха температура поддерживалась с точностью до $\pm 0,2^\circ$.

Камера равновесия 6 состояла из латунного цилиндра, внутри которого находился двухходовой вентиль (рис. 1). Внутри вентиль был высверлен канал, сообщавшийся с нарезкой вентиль посредством двух отверстий α . Подача газа производилась только в спиралевидное пространство камеры равновесия. В канале вентиль помещались: 1) медный капилляр для отбора пробы жидкой фазы и 2) медная трубка, служившая конутом для

¹ Экспериментальная часть работы проведена совместно с инж. Е. П. Левитский и лаборантом К. А. Прикипшиковым.

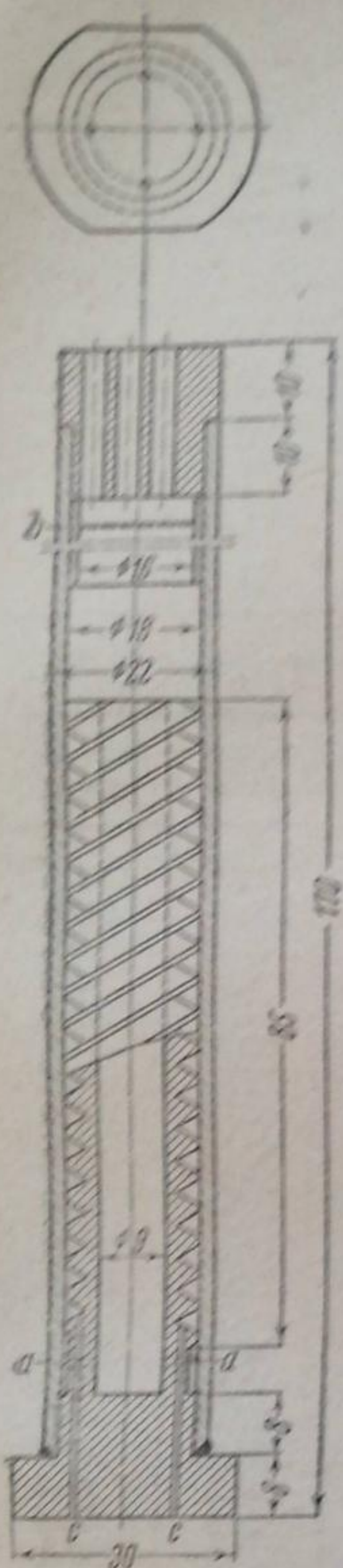


Рис. 1. Камера равновесия

термопары. Емкость камеры равновесия составляла 20 см³. Камера равновесия погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом. Для отделения жидкого азота, удерживаемого паром из камеры равновесия, над ней помещалась медная сетка *b*.

Циркуляционный насос (рис. 2) состоит из латунного цилиндра *в*, внутри которого перемещался железный сердечник. Насос был снабжен выключным клапаном, представлявшим собой тонкую латунную пластинку. В центре сердечника имелось отверстие диаметром 4 мм. Сердечник приводился в движение прерывающим током в соленоиде *г*.

Измерение температуры производилось медно-константановой термопарой.

Второй спай термопары помещался в чистый кислород. Калибровочная кривая периодически проверялась. Температура измерялась с точностью $\pm 0,2^\circ$.

Измерение давления в камере равновесия производилось до 3 атм открытым ртутным манометром *11*; при давлении выше 3 атм — образцовыми и контрольными металлическими манометрами Бурдона *13*, предварительно проверенными в Палате мер и веса.

Таким образом до 3 атм давление измерялось с точностью 0,005 атм, до 16 атм — с точностью 0,05 атм, до 25 атм — с точностью 0,1 атм, выше 25 атм — с точностью 0,5 атм.

Пробы газа из жидкой и газовой фаз отбирались над 20% раствором сернистой кислоты. В отобранных пробках определялось содержание этилена поглощением его в приборе Гензеля 1,5% раствором $AgNO_3$ в концентрированной серной кислоте. Точность анализов составляла 0,2%.

С целью проверки работы собранной установки были определены равновесные составы жидкой и паровой фаз азото-кислородных смесей при 90,5° K и трех давлениях, изученные Доджем и Диббаром [9].

В табл. 1 приводятся данные, полученные на нашей установке, и интерполированные данные Доджа и Диббара.

Как видно, максимальное расхождение составляет 1%, таким образом, совпадение вполне удовлетворительное.

Проведение опыта. Перед началом опытов камера равновесия заполнялась этиленом до 18—20 атм. Затем сосуд Дьюара *2* наполнялся жидким кислородом и начинали пропускать сухой воздух.

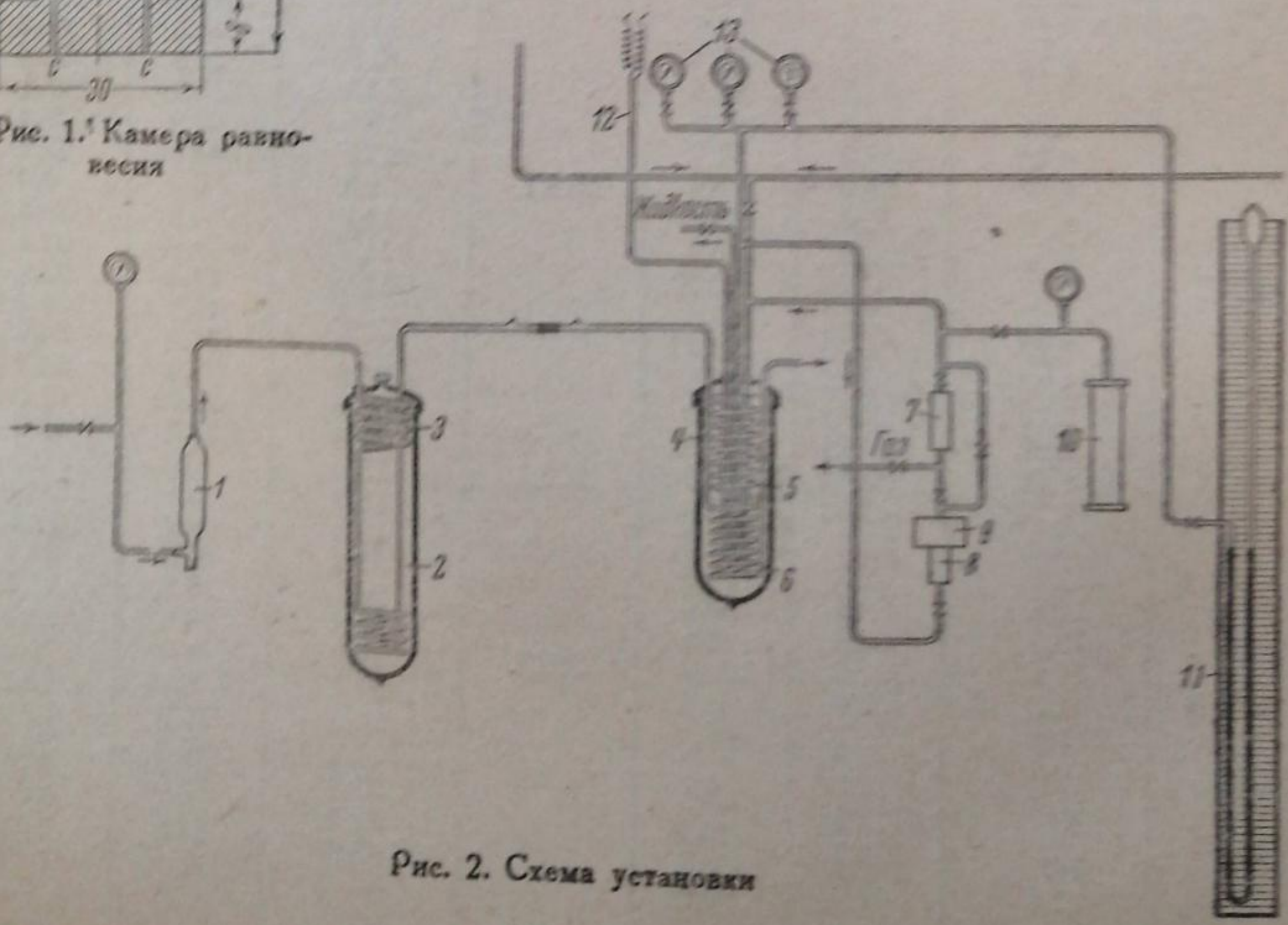


Рис. 2. Схема установки

Таблица 1

Давле- ние, атм	Состав жидкой фазы O ₂ , %		% рас- хожде- ния	Состав газовой фазы O ₂ , %		% рас- хожде- ния
	наши данные	данные Доджа и Дэнбара		наши данные	данные Доджа и Дэнбара	
1,67	78,0	78,2	0,24	50,0	50,4	-0,8
1,7	77,0	77,0	0,0	48,8	48,6	+0,4
3,17	20,2	20,0	1,0	8,0	7,9	+1,2

Таблица 2

T°K	Общее давление, атм	Молярный % CH ₄		T°K	Общее давление, атм	Молярный % CH ₄		
		жидкая фаза	газовая фаза			жидкая фаза	газовая фаза	
127,1	0,03	0,00	0,00	175,1	20,3	70,3	93,4	
	0,61	9,00	80,2		27,5	100,0	100,0	
	0,76	11,5	86,5		186,1	2,45	0,0	0,0
	0,88	13,0	88,9			4,4	4,6	25,0
	0,98	16,0	90,0			6,8	11,6	62,4
	1,21	20,0	93,5			11,0	22,6	76,9
	1,44	23,0	94,0			13,3	27,8	80,0
	1,93	34,0	97,6			16,0	36,0	85,0
	2,16	42,0	98,0			17,7	45,6	86,6
	2,63	60,0	99,0			22,0	59,1	88,4
	2,88	77,5	99,5			25,8	68,1	92,2
	3,07	100,0	100,0			28,9	76,5	94,9
	143,1	0,154	0,00			0,00	203,1	39,6
1,16		8,0	82,3	5,06		0,0		0,0
1,58		12,0	87,3	9,5	10,1	30,0		
2,02		16,10	90,0	12,3	15,5	51,0		
2,62		21,8	91,8	15,1	22,0	65,7		
3,63		32,5	95,0	16,6	26,14	67,0		
3,98		37,2	96,6	18,4	28,5	68,0		
4,22		40,0	96,6	21,2	34,5	70,4		
4,05		42,5	97,6	23,1	36,1	76,1		
4,70		46,0	97,6	25,6	40,9	76,4		
4,80		47,5	97,7	27,6	44,0	77,2		
6,00		65,0	98,4	219,1	9,1	0,0		0,0
6,80		80,0	99,0		11,0	4,5		16,5
7,45	100,0	100,0	11,7		5,9	21,6		
158,1	0,49	0,00	0,00		13,9	12,0	37,6	
	1,12	3,72	47,8		15,8	16,7	46,0	
	1,23	4,00	53,43		21,3	24,8	54,0	
	1,85	8,45	63,4		23,2	27,0	56,7	
	2,18	9,42	67,0		26,2	31,0	61,2	
	3,27	14,45	83,5		27,4	33,8	62,1	
	5,00	27,63	90,0		235,1	15,0	0,0	0,0
	7,74	43,66	93,5			16,8	5,6	10,4
	10,4	61,9	95,8			18,8	9,2	19,6
	12,2	77,3	96,8	21,2		14,3	24,3	
	13,5	84,5	98,0	24,0		19,3	27,7	
	13,8	86,4	98,5	28,8		26,4	33,0	
	14,6	100,0	100,0	24,8		0,0	0,0	
175,1	1,3	0,0	0,0	27,4		8,15	16,1	
	3,0	5,7	45,8	29,6		16,0	22,2	
	4,1	9,2	62,2	31,2		20,8	26,6	
	5,0	12,1	63,5	33,5		25,6	30,0	
	9,1	27,5	80,4	37,4		30,2	34,2	
	14,6	48,4	86,7	43,6	36,1	36,6		
	17,6	60,0	90,0					

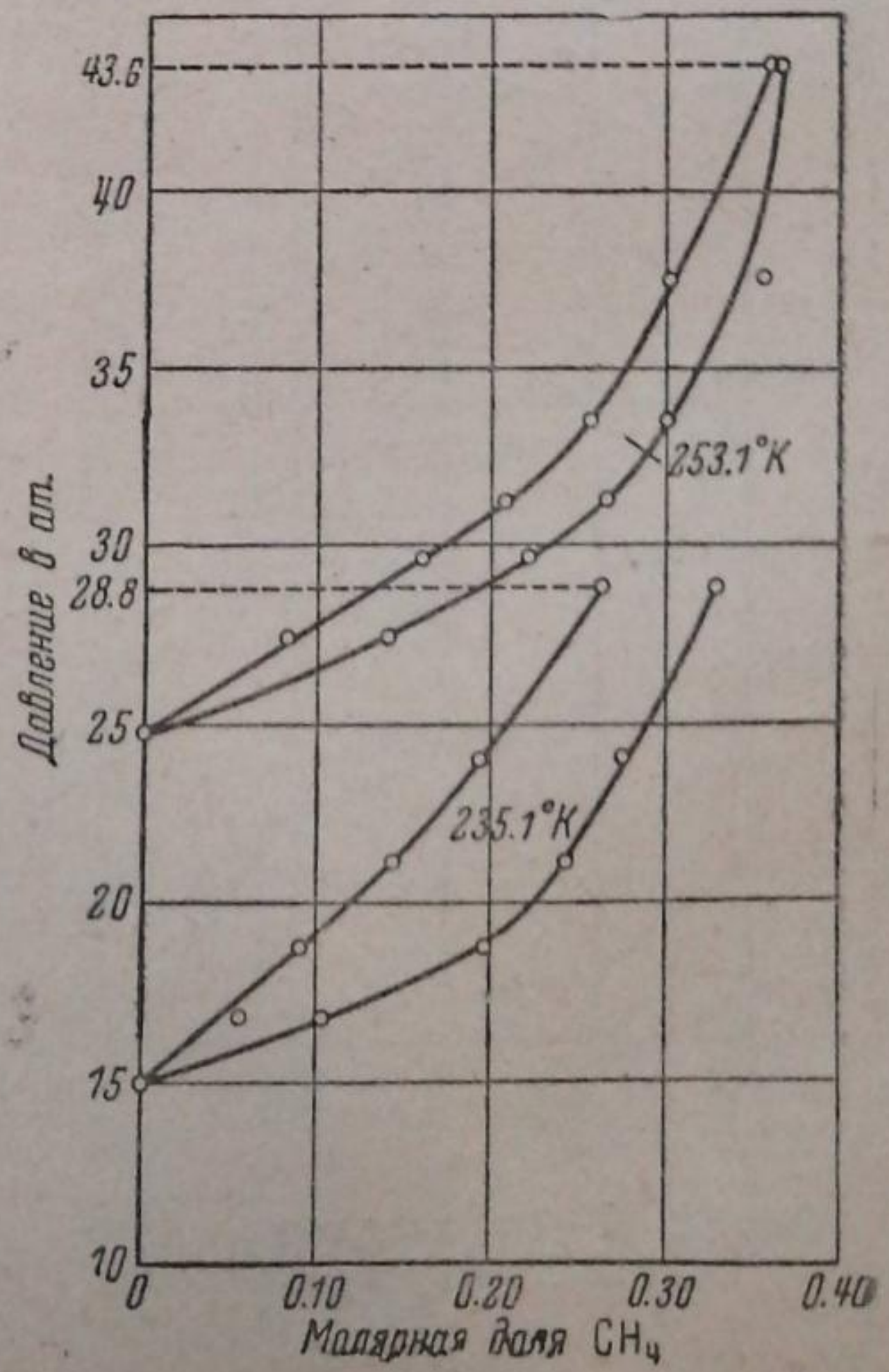
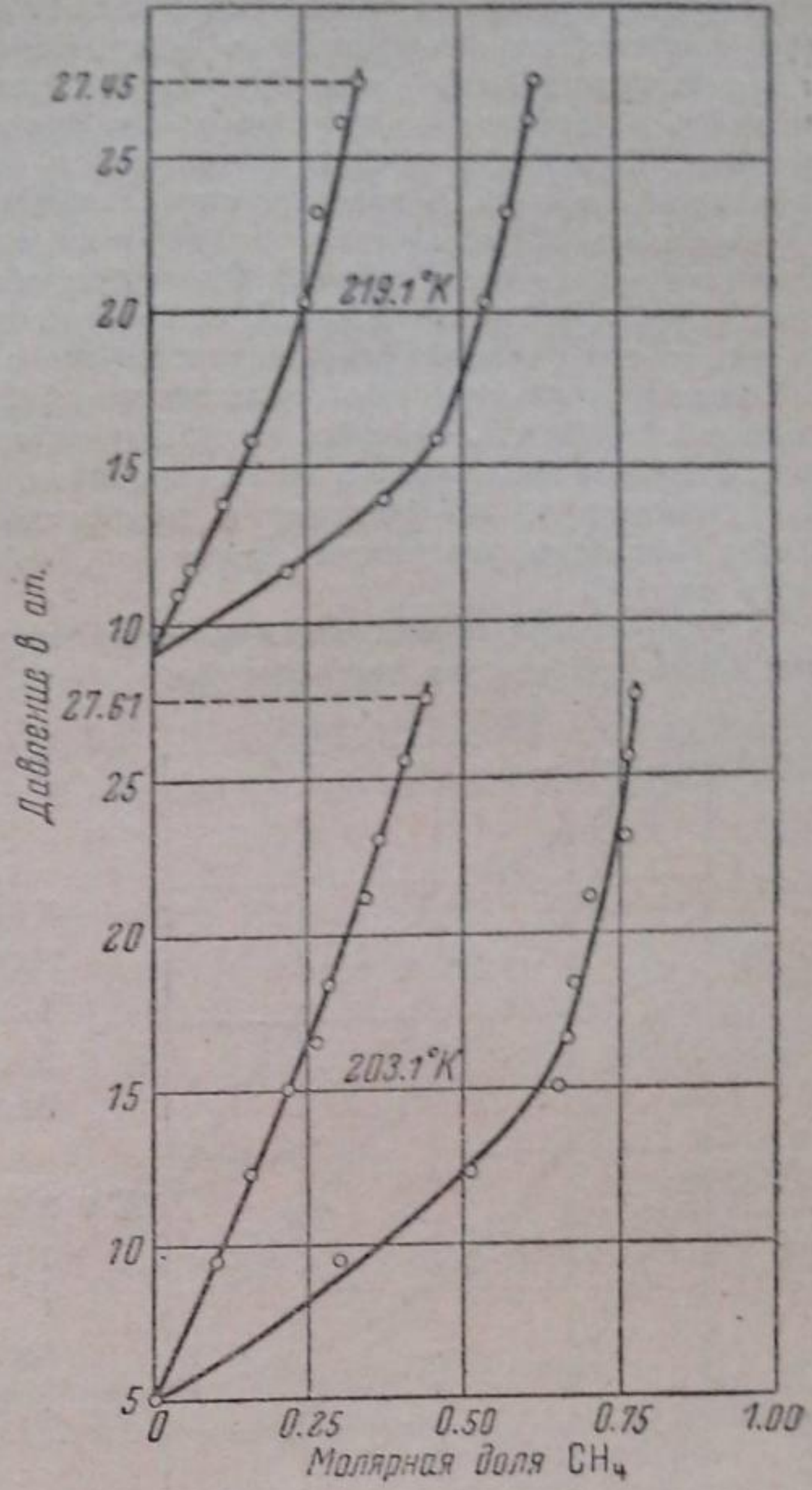
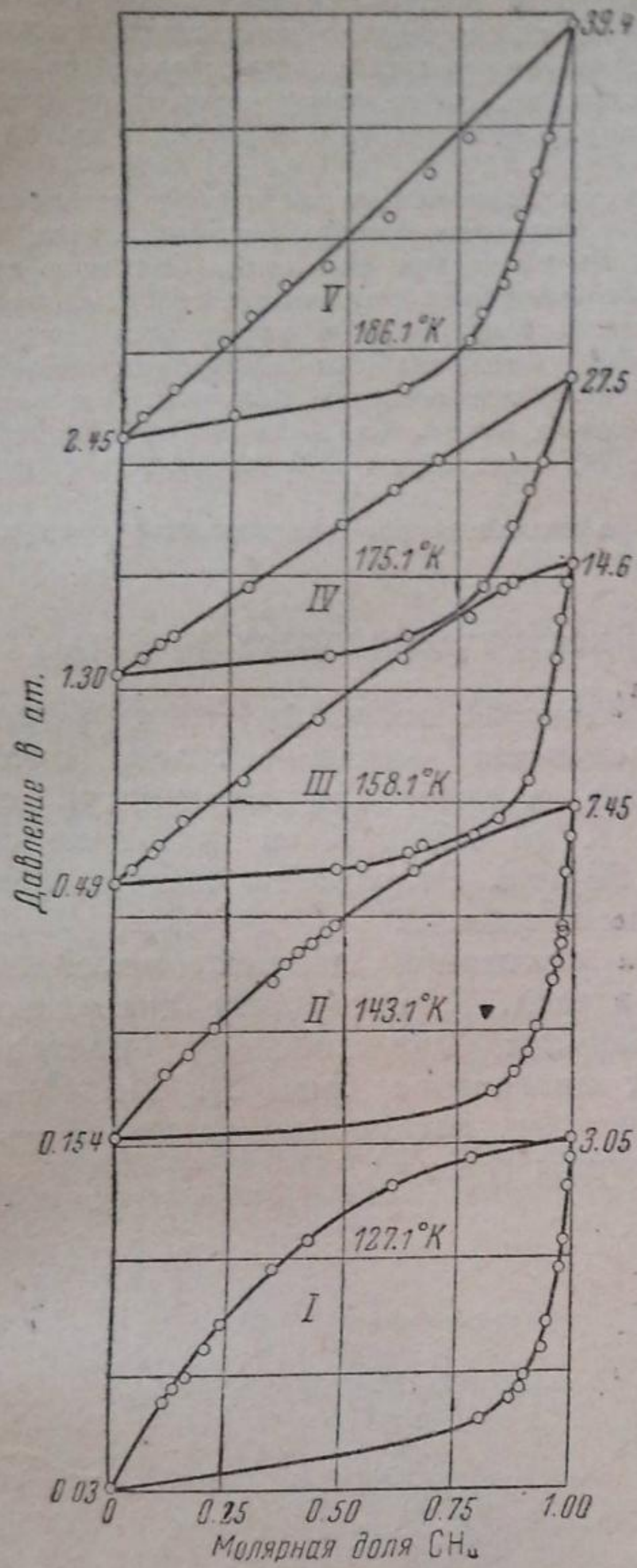


Рис. 3. $P-x$ диаграммы. Масштаб давлений: I—1 квадрат 1 атм; II—2,5 атм; III—5 атм; IV—10 атм; V—10 атм

После достижения нужной температуры в камеру равновесия подавался метан и включался циркуляционный насос. Газ в камеру равновесия поступал через четыре тонкие трубки с, которые оканчивались над отверстиями, соединяющими центральный канал с винтовыми ходами (рис. 1). Таким образом поступающий газ захватывал с собою жидкость и, проходя по нарезке винта, перемешивал ее. Затем газ засасывался циркуляционным насосом и вновь нагнетался в камеру равновесия, предварительно пройдя небольшой змеевик, в котором он охлаждался.

После достижения равновесия (об этом судили по установлению постоянного давления в камере равновесия и контрольным пробам) выключался циркуляционный насос и отбирались пробы из жидкой и газовой фаз. Во избежание изменения давления во время отбора газовой фазы и связанного с этим смещения равновесия, особенно при небольшом давлении, объем газового пространства был увеличен включением специального сборника 7, который во время отбора пробы отключался от камеры равновесия. Отбор пробы из жидкой фазы производился через микровентиль, припаянный к медному капилляру, опущенному в центральный канал винта. Скорость отбора жидкой пробы, согласно указаниям Доджа и Дэнбара [9], была около 200 см³/мин (в пересчете на газ).

После отбора пробы в камеру равновесия добавляли метан и производили следующий опыт при той же температуре.

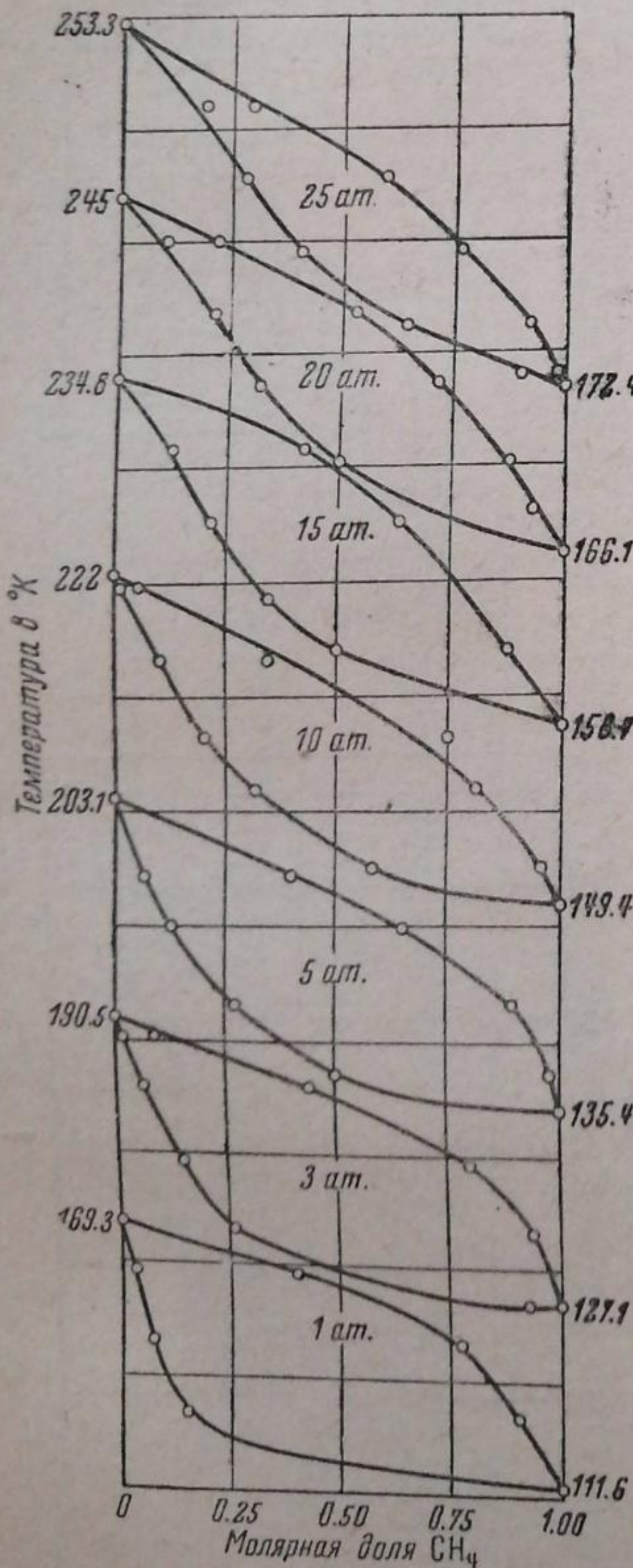


Рис. 4. T-x диаграмма. Масштаб: 1 квадрат — 25°

Экспериментальные данные

Равновесие жидкость — пар бинарной системы метан — этилен было изучено в интервале температур от 127,1°К до 253,1°К и давления от 1 до 30 атм. Результаты опытов приведены в табл. 2.

На основании данных, приведенных в табл. 2, построены диаграммы зависимости давления от состава, P-x диаграммы (рис. 3). По P-x диаграммам построены затем T-x диаграммы (рис. 4).

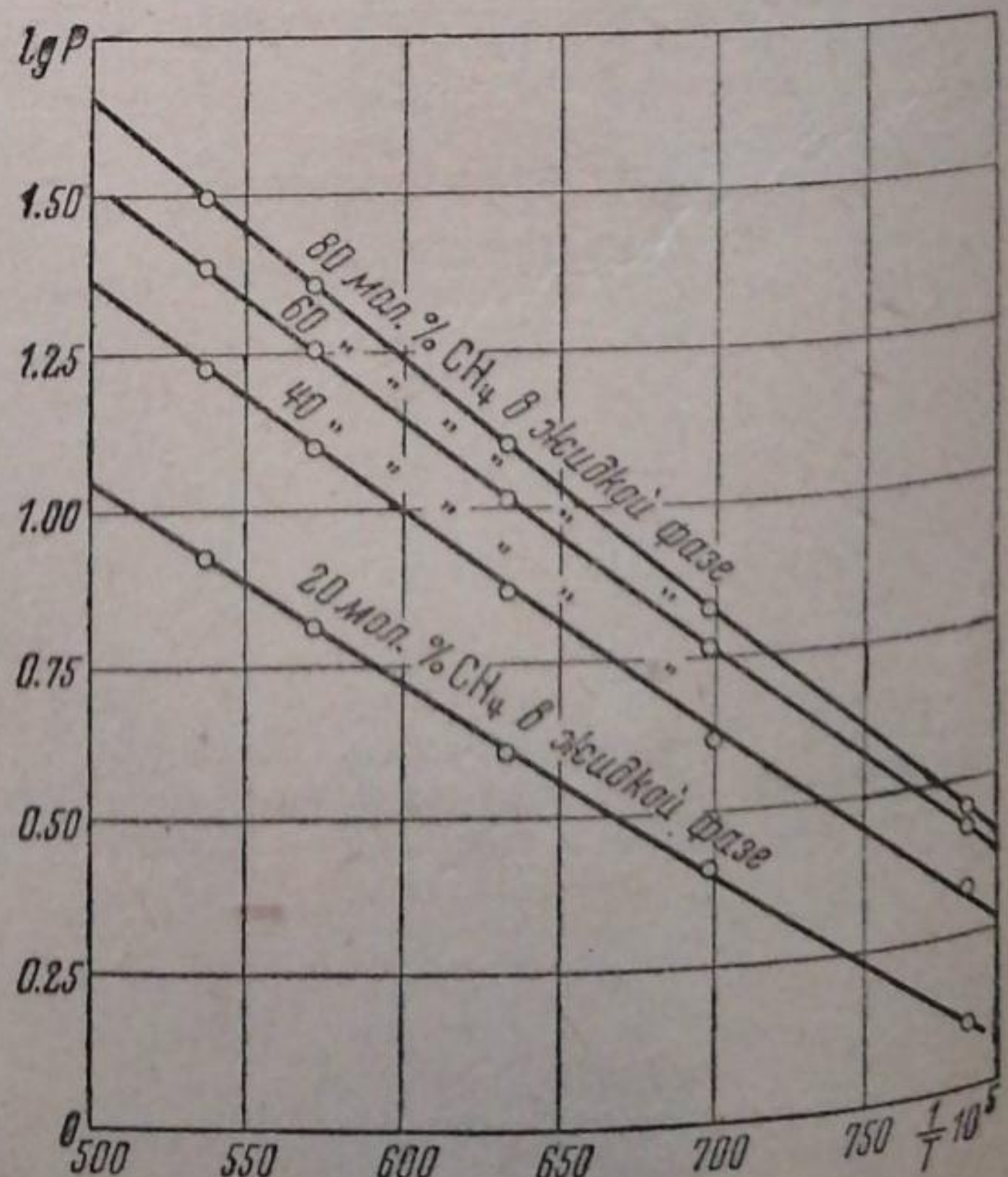


Рис. 5. Диаграмма lgP — 1/T в области жидкость — жидкость

В виду того, что наши исследования охватывают область температур, лежащую выше и ниже критической температуры метана, в дальнейшем мы будем рассматривать изученную систему как две системы: ниже критической температуры метана как раствор жидкости в жидкости; выше критической температуры метана — как раствор газа в жидкости.

Система жидкость — жидкость. С целью интерполяции экспериментальных данных логарифмы общего давления были нанесены на график как функции $\frac{1}{T}$ для разного состава жидкости (рис. 5). Как видно из рис. 5, получаются прямые линии, т. е.

$$\lg P = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

Коэффициенты A и B определяются графической интерполяцией. Нанося на график найденные значения коэффициентов против молярной доли CH_4 в жидкой фазе, мы получаем плавные кривые, по которым находим значения коэффициентов A и B для различных промежуточных концентраций CH_4 в жидкой фазе.

Таблица 3

Молярная доля CH_4 в жидкости	0,0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	100
A	4,21	2,932	2,865	2,968	3,17	3,34	3,508	3,64	3,76	3,875	3,974
B	-713,6	-401,4	-352,9	-348,4	-362,3	-378	-393,3	-408	-420,6	-434	-443,6

Пользуясь этими коэффициентами и задаваясь температурой при определенном составе жидкости, подсчитываем общее давление смеси.

Таблица 4

Молярная доля CH_4 в жидкости	Температура $^{\circ}\text{K}$	Вычисленное давление P , атм	Наблюденное давление P , атм
0,30	127,1	1,69	1,71
	143,1	3,34	3,35
	158,1	5,79	5,70
	175,1	9,56	9,80
	186,1	12,45	13,0
0,50	127,1	2,21	2,4
	143,1	4,86	5,0
	158,1	8,85	8,9
	175,1	15,14	15,0
	176,1	20,28	20,0
0,70	127,1	2,68	2,78
	143,1	6,12	6,30
	158,1	11,43	11,70
	175,1	20,73	20,26
	186,1	27,93	27,6
0,90	127,1	2,86	2,98
	143,1	6,92	7,15
	158,1	13,50	13,60
	175,1	24,80	25,0
	186,1	34,80	35,2

В табл. 4 приводятся давления, полученные расчетным путем по уравнению 1 и экспериментально найденные.

Как видно из табл. 4, расхождение между вычисленными и наблюдаемыми давлениями находится в пределах точности определения давлений.

Для рассмотрения изученной системы мы применили уравнение для регулярных растворов с неравными молярными объемами компонентов (молярные объемы жидких метана и этилена при 127,1° К равны, соответственно, 40,4 см³/моль и 44,8 см³/моль [13]).

В этом случае имеем по Гильдебранду [19]

$$RT \ln \gamma_1 = v_1 \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{v_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2, \quad (2)$$

где γ_1 — коэффициент активности, равный $\frac{a_1}{N_1}$; a_1 — активность, равная $\frac{f_1}{f_0}$; f_1 — летучесть компонента в смеси; f_0 — летучесть при давлении насыщения; v_1 и v_2 — молярные объемы жидкого метана и этилена; N_1 и N_2 — молярные доли метана и этилена в жидкой фазе; ΔE_1 и ΔE_2 — энергии испарения чистых компонентов.

Как видно из экспериментальных данных, молярная доля метана в газовой фазе составляет значительную величину; поэтому для определения летучести метана f_1 в газовой смеси можно применить правило Льюиса-Рендалла [15], по которому

$$f_1 = f x_1; \quad (3)$$

f — летучесть паров чистого метана при данной температуре и данном давлении
 x_1 — молярная доля метана в газовой фазе.

Отсюда

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{N_1} = \frac{f_1}{N_1} = \frac{f x_1}{f_0 N_1}$$

Обозначая по Гильдебранду $\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}$ через V_2 и $\left(\frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{v_2} \right)^{\frac{1}{2}}$ через D , получим:

$$RT \ln \frac{f x}{f_0 N} = v_1 V_2^2 D^2.$$

Рассчитать летучесть чистого метана по известным термодинамическим формулам [15]

$$RT \ln f = RT \ln P + \int_0^P \left(\frac{RT}{P} - V \right) dP \quad (4)$$

и

$$RT \ln f = H - H^* - T(S - S^*) \quad (5)$$

не представляется возможным из-за отсутствия $P-V-T$ данных для температур ниже критической температуры метана. Значения энтропии имеются только для насыщенного пара метана [16]. Все же мы воспользовались уравнением (4), но при этом сделали допущение, что для небольшого интервала давлений $\frac{RT}{P} - V = a = \text{const}$.

По уравнению ван-дер-Ваальса определено, что a меняется при 127,1° К на 2–3%, когда давление растет от 1 атм до давления насыщения, 3,07 атм.

Таким образом уравнение (4) примет следующий вид:

$$RT \ln f = RT \ln P + aP$$

или

$$RT \ln \frac{f}{P} = aP. \quad (6)$$

Зная молярный объем газообразного метана при давлении насыщения [13], мы определили a , а затем и летучесть. Параллельно были взяты значения летучести, найденные Ньютоном [17].

В табл. 5 приводятся значения летучести f^0 , рассчитанные по формуле (4), и летучести f' по Ньютону для $T = 127,1^\circ \text{К}$.

Воспользовавшись значениями летучести, взятыми из табл. 5, определяем γ и откладываем $\ln \gamma_1$ на график против V_2^2 . Тогда получается прямая линия (рис. 6), тангенс угла которой будет $\frac{v_1 D^2}{RT}$.

$$D = \left[\left(\frac{\Delta E_1}{v_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{v_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

определенное таким способом, равно 2,84 кал^{1/2} см^{-3/2}. D , вычисленное из энергии испарения чистых компонентов [16, 18], составляет 2,40 кал^{1/2} см^{-3/2}. Совпадение удовлетворительное. Таким образом, изучаемую систему можно считать регулярным раствором с неравными молярными объемами чистых компонентов.

Таблица 5

P атм	f° атм	f' атм
1,21	1,13	1,14
1,44	1,33	1,35
1,93	1,73	1,80
2,16	1,91	2,01
2,63	2,27	2,40

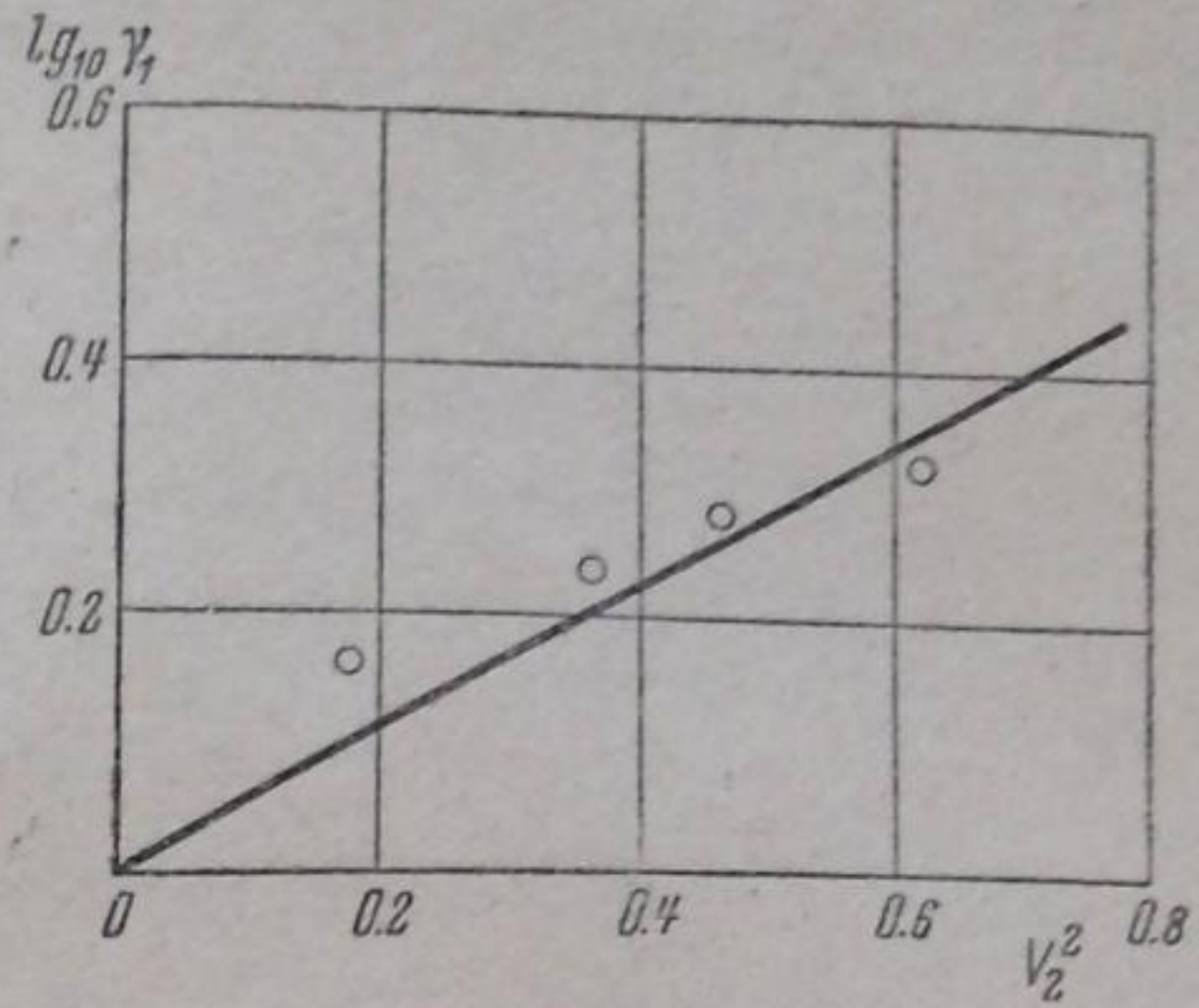


Рис. 6. Применение уравнения Гильдебранда

Система жидкость — газ. В этой области, так же как и в области жидкость — жидкость, для интерполяции экспериментальных данных наносим на график (рис. 7) логарифмы общего давления для различных составов жидкости против $\frac{1}{T}$. При этом

Таблица 6

Мол. % CH_4 в жидкости	0	5	10	15	20	25	30
A	4,16	3,76	3,35	3,24	3,16	2,94	2,76
B	-700	-592,6	-480	-448	-418	-354	-300

Таблица 7

Мол. % CH_4 в жидкой фазе	Температура $^{\circ}K$	Давление, атм		Мол. % CH_4 в жидкой фазе	Температура $^{\circ}K$	Давление, атм	
		вычисленное	экспериментально найденное			вычисленное	экспериментально найденное
5	203,1	6,94	7,10	20	203,1	12,7	13,5
	219,1	11,4	11,10		219,1	17,9	17,2
	235,1	17,4	17,10		235,1	24,1	24,5
	253,1	26,3	26,30		253,1	31,7	30,9
10	203,1	9,3	9,40	25	203,1	15,85	16,7
	219,1	14,5	13,0		219,1	21,1	20,5
	235,1	20,4	19,2		235,1	27,5	27,8
	253,1	28,4	27,8		253,1	34,7	33,4
15	203,1	11,0	11,2	30	203,1	19,2	19,3
	219,1	15,7	15,0		219,1	24,5	24,5
	235,1	21,0	21,4		235,1	30,5	—
	253,1	29,5	29,3		253,1	37,6	37,1

получаются прямые линии. Графической интерполяцией определяем коэффициенты A и B уравнения $lg P = A + \frac{B}{T}$ (табл. 6).

Применяя эти коэффициенты и задаваясь температурой и мол. % CH_4 в жидкой фазе, определяем общее давление смеси. В табл. 7 приводятся давления, вычисленные

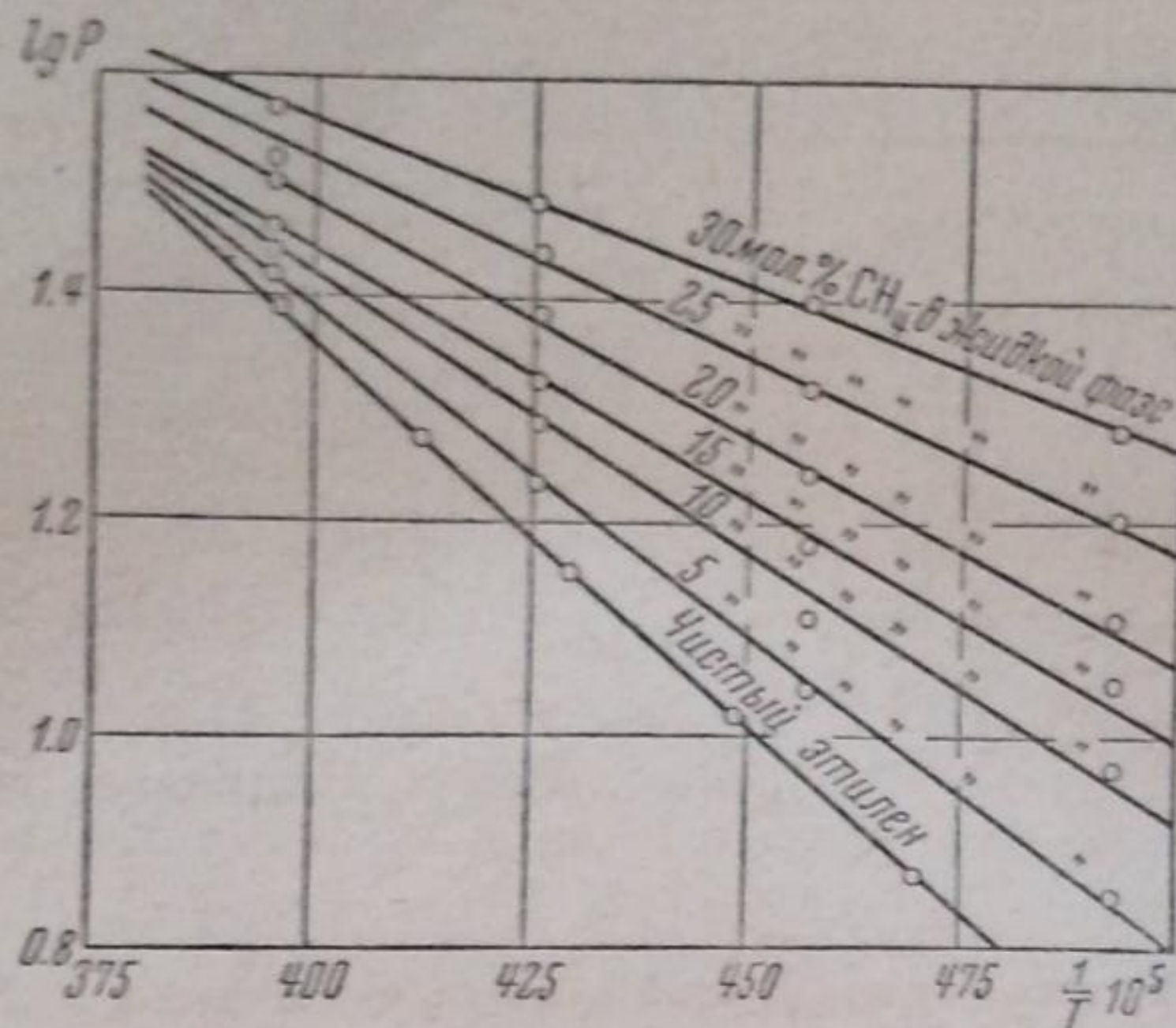


Рис. 7. Диаграмма $\lg P - \frac{1}{T}$ в области жидкость — газ

по формуле (7) и экспериментально найденные; как видно из таблицы, сходимость достаточно хорошая.

Выводы

1. Исследовано равновесие жидкость — пар в бинарной смеси метан-этилен.
 2. По экспериментальным данным построены $T-x$ и $P-x$ диаграммы.
 3. Найдено, что изученную систему можно отнести к классу регулярных растворов с неравными молярными объемами компонентов.
- Выражаю благодарность П. З. Бурбо за руководство и проф. И. Р. Кричевскому за консультацию.

Харьков
Опытная станция глубокого
охлаждения

Поступило в редакцию
25 июля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Freeth, T. T. H. Verschoyle, Proc. Roy. Soc., **130**, 453, 1931.
2. W. C. Edmister, Ind. Eng. Chem., **30**, 352, 1938.
3. T. T. H. Verschoyle, Phil. Trans. Roy. Soc., **A 230**, 189, 1931.
4. Н. С. Горочешников, Журн. химич. промышленности, **21**, 1273, 1936; **16**, 19, 1939.
5. F. Steckel, Phys. Z. Sowjetunion, **8**, 337, 1935.
6. M. Ruemann, Proc. Roy. Soc., **171**, 121, 1939.
7. B. H. Sage, W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., **26**, 103, 1934; **26**, 214, 1934.
8. Inglis, Phil. Mag., **11**, 511, 1906.
9. B. F. Dodge, A. K. Dunbar, J. Am. Chem. Soc., **49**, 59, 1927.
10. П. Шуфтан, Анализ газов, Госэнергоиздат, 1933.
11. Н. С. Руденко, Журн. физич. химии, **12**, 668, 1938.
12. М. Ф. Федорова и Г. Д. Шепелев, Журн. технич. физики, **8**, 1675, 1938.
13. Техническая энциклопедия, Справочник физико-химических величин.
14. И. Р. Кричевский, Журнал физич. химии, **9**, 659, 1937.
15. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, Химгеорет, Л., 1936.
16. R. Wiebe, M. Brewoort, J. Am. Chem. Soc., **52**, 622, 1930.
17. R. Newton, B. F. Dodge, Ind. Eng. Chem., **27**, 577, 1935.
18. Comm. Phys. Lab. of Leiden, Suppl. № 67a.
19. Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, М. 1938.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ ЭТИЛОВОГО АЛКОГОЛЯ С *m*-КСИЛОЛОМ

П. Лебедь

К числу азеотропных смесей принадлежит смесь этилового алкоголя с *m*-ксилолом. Она может быть использована как горючее для автодвигателей. Задачей данной работы являлось найти процентное содержание компонентов, образующих эту смесь.

Для производства опытов применялся абсолютный алкоголь, полученный из ректификации, крепостью 95—96°. К ректификату добавлялось небольшое количество химически чистого бензола и смесь подвергалась кипячению. При температуре 65°, как известно, фракция этиловый алкоголь — бензол — вода выкипает, при температуре 68,5° выкипает фракция этиловый алкоголь — вода и, наконец, при температуре 78,3° выкипает абсолютный алкоголь. Это подтвердилось и в наших опытах. *m*-Ксилол получен от Гослаборснабжения. Вещества характеризовались следующими константами (табл. 1).

Таблица 1

	Удельный вес	Точка кипения	Показатель преломления
Этиловый алкоголь	0,790	78,3°	1,36457
<i>m</i> -ксилол	0,865	138,7	1,47839

Составлялась смесь из различных концентраций этилового алкоголя с *m*-ксилолом и измерялся при помощи рефрактометра Пульфриха показатель преломления. Полученные результаты приводятся в табл. 2 (графы 1 и 2).

Затем смесь испарялась. Все исследованные смеси начинали кипеть при температуре 77,8°, причем для различных смесей кипение продолжалось при этой температуре неодинаковое время. При малых концентрациях этилового алкоголя температура вскоре поднималась до точки кипения *m*-ксилола, ибо раньше выкипала азеотропная смесь, оставался лишь избыток ксилола.

После того как обнаруживалось повышение точки кипения, подогрев прекращался. Смесь остывала до комнатной температуры и определялся снова показатель преломления. Произведенные измерения показывают, что у всех смесей с малой концентрацией алкоголя произошло увеличение показателя преломления. Это увеличение становится меньшим при большей концентрации алкоголя. При концентрации алкоголя в 85% показатель преломления в пределах возможных ошибок можно считать неизменным. Это позволяет утверждать, что смесь, содержащая 85% этилового алкоголя и 15% *m*-ксилола, — азеотропная. Действительно, точка кипения ее 77,8° все время остается неизменной.

Теплота испарения смеси, определенная калориметрически несколькими опытами, равна в среднем 196 кал/г.

Горький
Государственный педагогический институт
Лаборатория физики

Таблица 2

Вес. % этилового алкоголя	Показатель преломления смеси до кипячения	Показатель преломления смеси после испарения
1	2	3
18,41	1,45762	1,48210
27,8	1,44702	1,48248
40,4	1,43296	1,47033
48,9	1,42135	1,45662
59,1	1,41039	1,43116
70,71	1,39741	1,40494
77,24	1,38984	1,39290
83,32	1,38314	1,38733
85	1,38130	1,38218
90,46	1,37558	1,37392
91,95	1,37318	1,37170
100	1,36457	—

Поступило в редакцию
29 сентября 1939 г.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

О МЕХАНИЗМЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КРАСИТЕЛЯ ПРИ
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ ФОТОЛИЗЕ ГАЛОИДНОГО СЕРЕБРА

С. В. Натансон и Г. Л. Натансон

На основании имеющихся в настоящее время данных, можно считать установленным, что при сенсibilизированном фотолизе галоидного серебра не происходит разрушения красителя. Поэтому те изменения, которые претерпевает краситель в процессе сенсibilизации, должны быть обратимого характера. Представляло большой интерес разделить две стадии процесса сенсibilизации: первую — в которой краситель претерпевает первичное изменение, и вторую — в которой происходит его регенерация.

В соответствии с этой идеей нами были поставлены опыты по фотолизу тонкой суспензии эритрозината серебра в воде в отсутствие воздуха. В результате фотолиза при этом происходило выделение металлического серебра и полное разрушение красителя. Этот процесс трудно объяснить иначе, как результат перехода электрона в кристаллической решетке соли от иона красителя к иону серебра с образованием атома серебра и радикала красителя, который разрушается в результате вторичных процессов. Мы рассматриваем этот процесс как идентичный первой стадии сенсibilизированного фотолиза галоидного серебра, так как ион красителя, адсорбированный на ионе серебра кристаллической решетки галоидного серебра, образует систему весьма близкую, если не тождественную, серебряной соли красителя. То, что фотолиз эритрозината серебра происходит в отсутствие посторонних доноров электрона, служит подтверждением той точки зрения, что первичным актом в процессе сенсibilизации является отдача электрона красителя иону серебра, а не получение красителем электрона от иона брома.

Существование второй стадии процесса сенсibilизации, стадии регенерации, удалось показать путем добавления к освещаемой суспензии эритрозината серебра некоторых восстановителей, например NaNO_2 , желатинны или ионов брома в количестве, недостаточном для вытеснения серебра из эритрозината. В этом случае в результате фотолиза тоже происходило выделение металлического серебра, но краситель не подвергался разрушению, а выделялся в виде свободного иона эритрозина. Мы рассматриваем этот результат как свидетельство того, что за описанным выше процессом перехода электрона от иона красителя к иону серебра, в присутствии восстановителя, следует процесс перехода электрона от восстановителя к образовавшемуся радикалу красителя, что предохраняет его, таким образом, от разрушения. Этот процесс, ведущий к регенерации свободного иона эритрозина, следует считать идентичным второй стадии сенсibilизированного фотолиза галоидного серебра. Таким образом регенерация красителя в этом последнем случае может происходить за счет иона брома и для нее необязательно участие среды

Москва
Научно-исследовательский кино-фотоинститут
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило в редакцию
17 декабря 1939 г.

КОРРОЗИЯ СВИНЦА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

Е. В. Криволапова и Б. Н. Кабанов

Изучение коррозии свинца в окислительной среде имеет большое практическое значение для аккумуляторной промышленности. Описания соответствующего удовлетворительного метода в литературе нет. На основании определенных представлений о механизме коррозии решетки положительной пластины свинцового аккумулятора мы предлагаем следующий метод измерения коррозии свинца. Гладкий свинцовый электрод подвергается в течение 24 час. анодной поляризации в 7 N серной кислоте при плотности тока 0,2 mA/cm². Для определения количества окислившегося свинца этот электрод подвергается катодной поляризации в подкисленном 1 N сернокислом натрии при плотности тока 20 mA/cm². Опыты производятся при постоянной температуре. Получающиеся поляризационные кривые указывают на большую сложность механизма окисления свинца и восстановления получающихся веществ. Полученная при катодном восстановлении в 6,7 N серной кислоте поляризационная кривая имеет горизонтальные участки не только при потенциалах, соответствующих процессам $PbO_2 \rightarrow PbSO_4$ и $PbSO_4 \rightarrow Pb$, но и при потенциале $-0,18V$ против водородного электрода. Вероятным объяснением этой задержки является предположение об образовании интермолекулярного соединения перекиси свинца с сернокислым свинцом. Это можно связать с известным фактом использования перекиси свинца в положительной пластине лишь до 50% ее количества.

Описанным методом была исследована коррозия в присутствии ряда посторонних веществ в растворе. Оказалось, что следы стеариновой кислоты и соляная кислота (0,1%) увеличивают коррозию почти вдвое. В присутствии HCl вовсе не образуется на электроде PbO_2 . Каприловая, пальмитиновая и уксусная кислоты и сернокислый никель оказывают несколько меньшее корродирующее влияние. При большой плотности анодного тока органические вещества перестают влиять на коррозию, так как при высоком положительном потенциале электрода они окисляются. Влияние HNO_3 и K_2CrO_4 (0,1%) на коррозию незначительно.

При прибавлении к раствору серной кислоты 0,1% $CoSO_4$ коррозия свинца резко снижается (примерно в два раза), что вызвано адсорбцией трехвалентного кобальта. Этот результат был проверен на свинцовом аккумуляторе. $CoSO_4$ добавлялся либо в электролит готового аккумулятора, либо в формируемый электролит, либо в пасту при замесе. Испытание на срок службы показало резкое увеличение коррозионной устойчивости решеток положительных пластин, а также некоторое увеличение сохранности деревянного сепаратора. Кроме того, добавка сернокислого кобальта оказывает и другие положительные действия на свинцовый аккумулятор: снижает на 0,15—0,20 V зарядное напряжение в результате выделения следов кобальта на поверхности отрицательного электрода, увеличивает емкость отрицательного электрода при больших плотностях тока.

Полностью работа будет опубликована в ближайшее время в Журнале прикладной химии.

Поступило в редакцию
15 января 1940 г.

Отв. корректор *О. Третьякова*. — Технический редактор *О. Подобедова*

Сдано в набор 13 февраля 1940 г.

Подписано к печати 17 мая 1940 г.

Формат бум. 70×108 в $\frac{1}{16}$. 9 печ. л. + 5 вклеек 68 т. зн. в 1 печ. л. Тираж 2580

Уполн. Главлита РСФСР № А-28240. Заказ № 324

Типо-литография Изд-ва Академии Наук СССР, Ленинград. В. О., 9 линия 12

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ ЖУРНАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Ко всем поступающим статьям должно быть приложено разрешение на печатание статьи научно-исследовательского учреждения, в котором выполнена работа. При отсутствии разрешения статьи печататься не будут.

2. Рукопись, представляемая в Редакцию, должна быть четко переписана на машинке на одной стороне листа с оставлением чистых полей (присылаться должен первый экземпляр). Страницы рукописи должны быть пронумерованы. Цветная и тонкая папиросная бумага не допускается.

3. Статья, поступающая в Редакцию, должна быть представлена в совершенно обработанном и окончательном виде.

4. Все формулы (латинские и греческие шрифты) внутри текста должны быть написаны чернилами совершенно четко. Желательно, чтобы автор на полях рукописи давал пояснения, относящиеся к обозначениям или формулам. Редакция обращает особое внимание на отчетливое расположение математических знаков, степенных и подключных, и выделение прописных знаков от строчных.

5. Рисунки и фотографии должны быть в совершенно отчетливом виде и пронумерованы. Штриховые рисунки выполняются на белой бумаге и ни в коем случае в карандаше. На обороте каждого рисунка должны быть поставлены: фамилия автора, название статьи и страница, к которой относится рисунок.

6. Подписи к рисункам должны быть обязательно собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Все иностранные имена и термины должны быть даны в русской транскрипции. Оригинальная транскрипция фамилий дается, как правило, в цитатах; лишь в тех случаях, когда почему-либо в цитатах фамилия не указывается, следует давать ее оригинальную транскрипцию в скобках в тексте.

8. Все сокращения должны быть однообразны, не следует употреблять сокращенных слов, кроме общеупотребительных (т. е., и т. д., и т. п.).

9. Никакие изменения и добавления при корректуре против первоначального текста не допускаются.

10. К рукописи обязательно должен быть приложен точный адрес автора.

11. Рукописи, не удовлетворяющие перечисленным требованиям, будут возвращаться авторам.

Адрес Редакции: Москва, 120, ул. Обуха, 10. Редакция Журнала физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Б. Дерягин, Теория капиллярной конденсации и другие капиллярные явления с учетом раскалывающего действия полимолекулярных жидких пленок . . .	137
К. И. Ермакова, Холодное и горячее пламя этилового эфира	148
Р. Бурштейн, Кинетика пара-ортопревращения водорода на угле	157
Г. К. Боресков и Э. Э. Рудерман, Скорость сорбции сернистого газа пятиокисью ванадия	161
Ф. Марей, Изучение полимеров. IV. К вопросу об определении констант полимеризации	171
П. А. Серебряков, Образование окислов азота в факельном разряде ультра-высокой частоты	175
Ю. Н. Гороховский, А. А. Крюков и В. И. Федотова, Исследования по оптической сенсibilизации фотографических эмульсий. I. О роли адсорбционных явлений при оптической сенсibilизации	180
Ю. Н. Гороховский, А. Я. Смирнов и В. И. Федотова, Исследования по оптической сенсibilизации фотографических эмульсий. III. Спектральные свойства эмульсий, состоящих из различных галогенидов серебра	188
В. А. Кэргин и Н. В. Михайлов, Рентгенографические исследования ориентации искусственного волокна. I	195
Н. В. Михайлов, В. А. Кэргин и В. М. Бухман, Рентгенографические исследования ориентации искусственного волокна. III. Устойчивость ориентированных волокон гидратцеллюлозы	205
З. Роговин, Н. Михайлов и М. Свердан, Изучение структуры и свойств целлюлозы и ее эфиров. XI. К вопросу о характере поверхностных реакций при этерификации целлюлозы	208
А. Легран и С. Левина, Перенапряжение водорода на никеле в растворах кислот	211
А. Муртазаев и И. Игамбердиев, Электрокапиллярные кривые ртути в жидком аммиаке. III. Капиллярно-активные органические вещества	217
Б. Марков, И. Щербаков и В. Калитова, К вопросу электролиза расплавленного карналита. Зависимость выхода по току на магнии от содержания хлористого магния в расплаве	220
С. З. Штамова, Электропроводность и вязкость систем солянокислой пирридин — пирридин и солянокислой пирридин — вода	225
Н. В. Соломин, Вязкость и структура расплавленного кварцевого стекла	235
О. С. Богданов и М. Ш. Филановский, К вопросу о прикреплении минеральных частичек к пузырькам воздуха	244
В. М. Кравченко, Тройная система толуол — метаксилол — нафталин	248
У. И. Шварцман, Термический анализ систем $AlCl_3 - NaCl$ и $AlCl_3 - KCl$	253
М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский, Растворимость газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях. II. Растворимость гелия в жидком азоте при температурах $78,0-109,0^\circ K$ и давлениях до 295 атм	257
П. Е. Большаков и Е. С. Лебедева, Равновесие жидкость — паров системе аммиак — метан — азот при высоком давлении	261
Л. М. Волова, Исследование равновесия сосуществующих жидкой и газовой фаз в бинарной смеси метан-этилен	268
П. Лебедь, Определение азеотропной смеси этилового спирта с п-ксиолом	277
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИИ	
С. В. Натансон и Г. А. Натансон, О механизме регенерации красителя при сенсibilизированном фотолизе галогенида серебра	278
Е. В. Криволапова и Б. Н. Кабанов, Коррозия свинца в окислительной среде	279