

СЖИМАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

П. Прозоров

Сжимаемость водных растворов органических жидкостей и сильных и слабых кислот до настоящего времени не подвергалась систематическому исследованию. Вместе с тем данные по сжимаемости могут представить интерес для изучения взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя.

Предлагаемая работа содержит экспериментальные данные о сжимаемости водных растворов сильных, слабых кислот и органических жидкостей-неэлектролитов. Во всех случаях вторыми компонентами являлись жидкости, смешивающиеся с водой в любых пропорциях. К ним относятся кислоты HCl , HNO_3 , H_2SO_4 и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, органические жидкости, молекулы которых не диссоциируют в воде на ионы: CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Для водных растворов этих веществ нами исследована сжимаемость в широких областях концентраций. Для водного раствора этилового спирта исследована, кроме того, температурная зависимость сжимаемости.

Сжимаемость растворов определялась по скорости звука, методом ультразвукового интерферометра.

Метод измерений и экспериментальная установка описаны нами ранее [1, 2].

Примененные для исследования органические жидкости и кислоты содержали воды: уксусная кислота до 0,7%, этиловый спирт до 4%, метиловый спирт и ацетон до 2—3%, серная кислота до 10%, азотная кислота до 40%. Содержание воды в этих жидкостях устанавливалось по кривой изменения плотности раствора с изменением его концентрации и сравнением этой кривой с табличными данными. Плотность растворов серной, соляной и азотной кислот была измерена для всех концентраций. Для остальных растворов плотность измерялась лишь в отдельных случаях для некоторых концентраций, с целью контроля. Плотность этих растворов была заимствована из таблиц и затем пересчитана на нужные температуры и концентрации, если в этом была необходимость.

Экспериментальные данные

Экспериментальные результаты для водных растворов кислот представлены в табл. 1. Здесь g — весовая концентрация раствора, v — скорость звука в м/сек, d — плотность, s — число молей кислоты в литре раствора, E — модуль упругости, β — коэффициент сжимаемости в обратных атмосферах.

Зависимость скорости звука и коэффициента адиабатической сжимаемости для этих водных растворов получена нами, повидимому, впервые.

Эти данные представлены также на рис. 1. Как видно из рисунка, кривые зависимости скорости звука от концентрации имеют резко выра-

Таблица 1

g	v	d	c	$E \cdot 10^{-7}$	$\beta \cdot 10^6$	$\frac{\beta_0 - \beta}{c}$	\sqrt{c}
-----	-----	-----	-----	-------------------	--------------------	-----------------------------	------------

 $H_2SO_4; t_{on} = 29^\circ C$

0	1508	0,996	0	2265	44,72		
8,2	1510	1,050	0,879	2394	42,31	2,75	0,937
14,1	1521	1,091	1,57	2523	40,15	2,91	1,253
24,5	1549	1,165	2,92	2795	36,24	2,90	1,709
30,0	1574	1,210	3,70	2997	33,80	2,95	1,924
36,1	1579	1,262	4,69	3146	32,19	2,68	2,166
39,0	1582	1,28	5,10	3204	31,61	2,60	2,260
45,2	1587	1,35	6,27	3401	29,78	2,38	2,504
51,0	1583	1,41	7,37	3533	28,67	2,17	2,715
60,0	1580	1,49	9,11	3719	27,23	1,92	3,018
66,0	1564	1,56	10,6	3816	26,54	1,78	3,26
76,0	1548	1,66	12,9	3977	25,47	1,50	3,59
91,0	1452	1,801	16,8	3797	26,67	1,08	4,10

 $HNO_3; t_{on} = 25^\circ C$

0	1497	0,997		2234	45,43		
16,0	1500	1,088	2,25	2448	41,38	1,80	1,50
22,5	1517	1,130	3,30	2600	38,96	1,96	1,82
33,0	1549	1,195	4,73	2867	35,33	2,13	2,175
41,0	1555	1,245	6,64	3010	33,65	1,77	2,58
47,5	1554	1,288	7,95	3111	32,56	1,62	2,82
52,0	1550	1,312	8,81	3153	32,13	1,51	2,97
54,0	1545	1,320	9,26	3151	32,14	1,42	3,04
60,0	1516	1,355	10,52	3114	32,53	1,28	3,23

 $HCl; t_{on} = 25^\circ C$

13,0	1550	1,062	1,92	2552	39,69	2,98	1,39
15,5	1543	1,075	2,32	2550	39,57	2,52	1,52
21,5	1539	1,105	3,33	2618	38,69	2,02	1,82
30,5	1509	1,150	4,80	2619	38,67	1,41	2,19

 $CH_3CO_2H; t_{on} = 22^\circ C$

0	1489	0,9978	0	2212	45,80		
10,2	1529	1,0118	1,719	2366	42,81	1,75	1,31
20,7	1547	1,0265	3,541	2458	41,21	1,30	1,88
24,0	1550	1,0301	4,118	2475	40,88	1,19	2,03
30,1	1553	1,0372	5,200	2501	40,50	1,02	2,28
41,1	1511	1,0486	7,181	2395	42,29	0,49	2,68
56,0	1460	1,0606	9,785	2262	44,78	0,104	3,13
60,0	1435	1,0624	10,61	2187	46,31	0,048	3,24
70,0	1369	1,0630	12,39	1992	50,85	0,408	3,53
80,0	1326	1,0678	14,24	1878	53,94	0,570	3,79
90,5	1261	1,0639	16,05	1692	59,86	0,877	4,01
100	1146	1,0475	17,45	1376	73,62	1,590	4,18

женный максимум. Кривые для растворов серной и азотной кислот весьма сходны между собой. При малых концентрациях этих кислот скорость звука слабо возрастает. Быстрый подъем кривой начинается примерно с концентрации в 10⁰/₀. 40—50⁰/₀ кислоты в воде (серной или азотной) соответствуют максимуму скорости звука. С дальнейшим увеличением концентраций скорость звука в этих растворах падает. Для раствора соляной кислоты кривая проходит через максимум, соответствующий примерно 15⁰/₀, затем падает до значения, соответствующего насыщенному раствору. Водному раствору уксусной кислоты соответствует кривая, максимум которой расположен при концентрации примерно в 30⁰/₀. При дальнейшем увеличении концентрации скорость звука в этом растворе сильно падает до значения 1146 м/сек, соответствующего уксусной кислоте. Раствор уксусной кислоты не обнаруживает качественного отличия по концентрационной зависимости скорости звука, в сравнении с растворами сильных кислот.

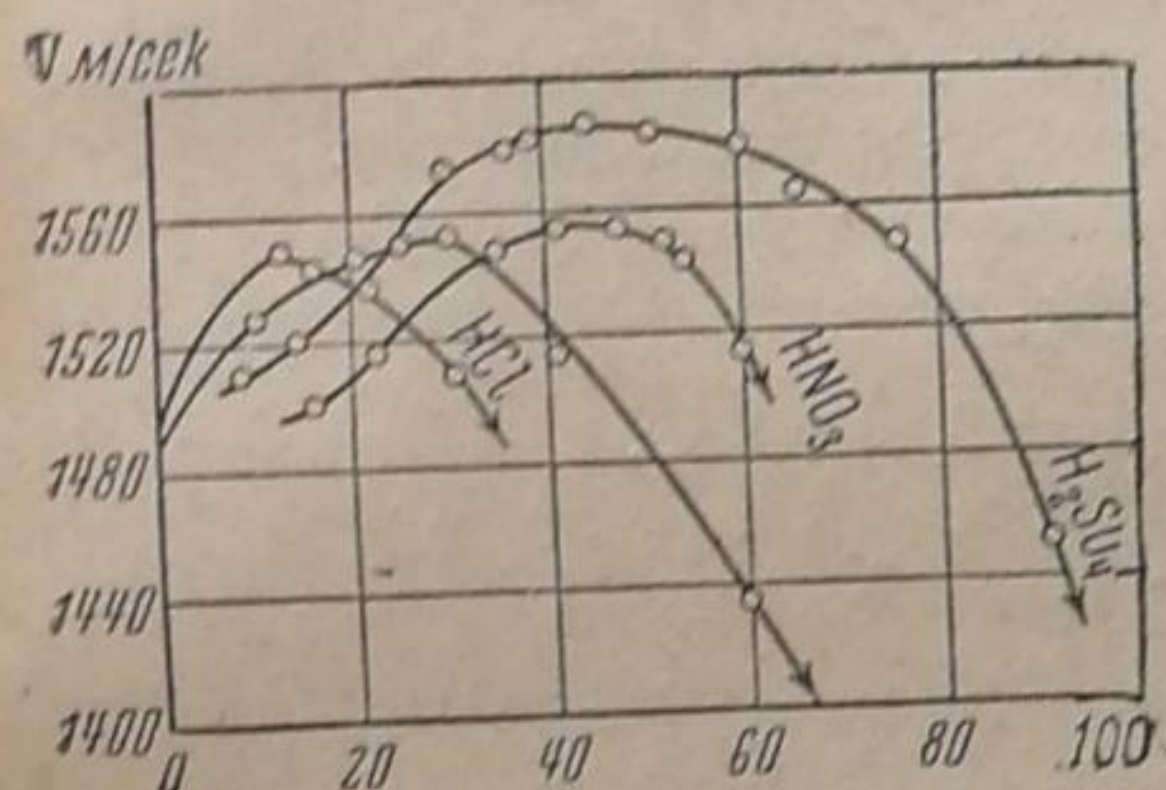


Рис. 1

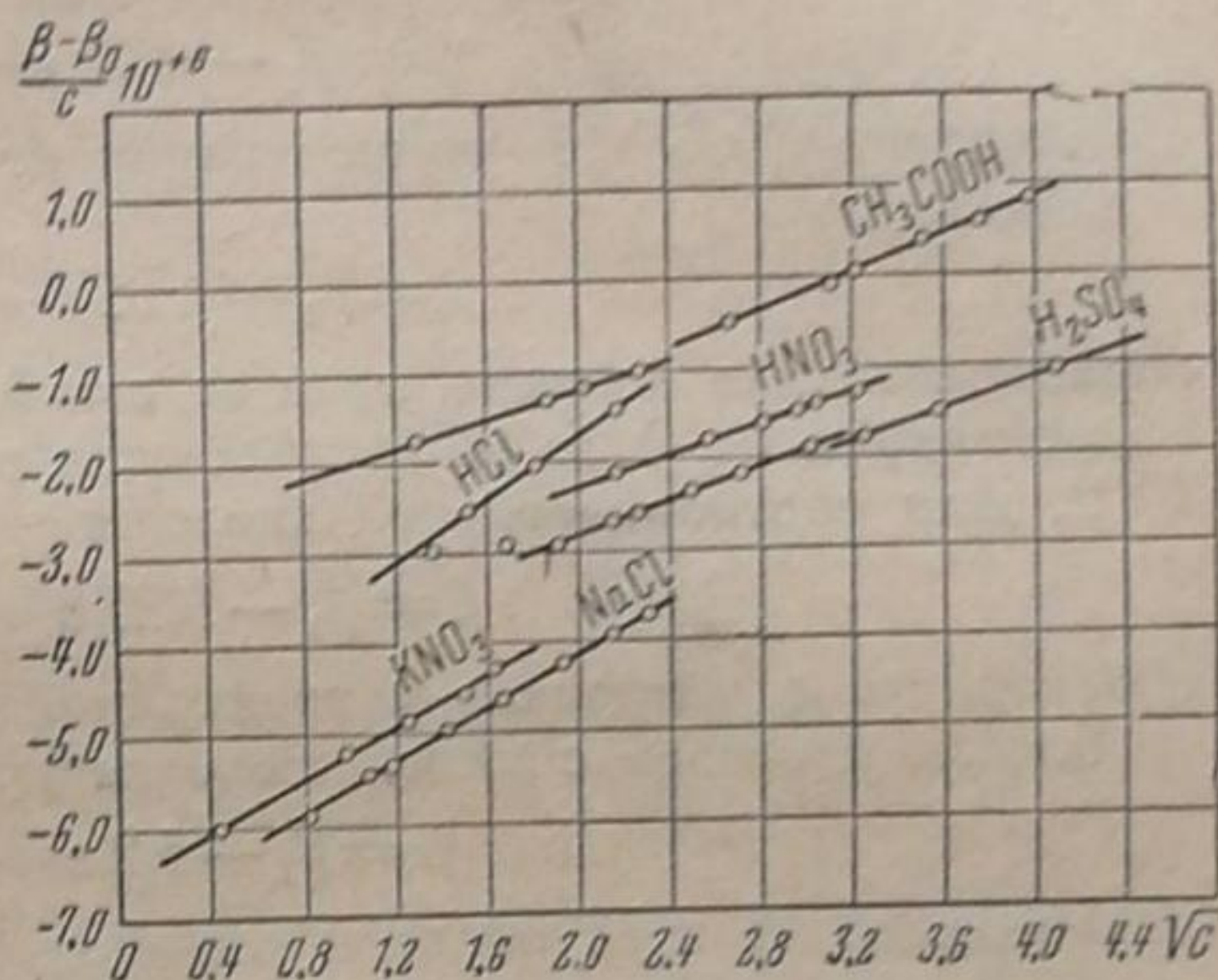


Рис. 2

Кривые, представленные на рис. 1, показывают весьма сложную зависимость скорости звука от концентрации, и на первый взгляд может казаться, что для коэффициента адиабатической сжимаемости этих растворов уравнение:

$$\beta = \beta_1 - ac + \delta c^{3/2} \quad (1)$$

уже несправедливо. В табл. 1 помещены значения величин $\frac{\beta_0 - \beta}{c}$ и \sqrt{c} , по которым проверялось уравнение (1). На рис. 2 представлены прямые, характеризующие зависимость $\frac{\beta_0 - \beta}{c}$ от \sqrt{c} для этих четырех водных растворов кислот (по оси ординат отложена величина $\frac{\beta_0 - \beta}{c}$, по оси абсцисс \sqrt{c}). Для сравнения на этом же рисунке представлены две прямые, относящиеся к раствору KNO_3 и $NaCl$. Экспериментальные данные представлены на рисунке точками. Их расположение показывает, что для всех этих растворов разность коэффициентов сжимаемости раствора и растворителя, отнесенная к молю вещества в литре раствора, есть линейная функция квадратного корня из нормальной концентрации.

В случае раствора серной кислоты экспериментальные точки укладываются на две прямые. Первая прямая охватывает область концентрации примерно от 3N, или от 25⁰/₀, до 9N, или до 60⁰/₀; вторая прямая — примерно от 9N выше. При концентрациях от 0 до 2—3N две экспериментальные точки весьма сильно отклоняются от этих прямых (эти точки не нанесены на графике). На основании этих двух точек нельзя сделать определенное заключение о зависимости коэффициента сжимае-

мости водного раствора серной кислоты от концентрации, в области концентраций до 20—25%. Для концентраций же выше 25%, до 90—95%, прямолинейная зависимость между $\frac{\beta_0 - \beta}{c}$ и \sqrt{c} для раствора серной кислоты не подлежит сомнению. Это утверждение относится и к водному раствору азотной кислоты.

Коэффициент сжимаемости раствора уксусной кислоты подчиняется той же закономерности. Экспериментальные точки укладываются на две прямые. Первая прямая относится к концентрациям от 0 до 35—40%, вторая — от 40 до 90—95%. Экспериментальная точка, соответствующая чистой уксусной кислоте, выпадает из прямой.

Экспериментальные данные для коэффициента сжимаемости растворов кислот, помещенные в табл. 1, можно, следовательно, заменить следующими уравнениями:

1. Для раствора серной кислоты уравнение

$$\beta = \beta_1 - 4,75c + 0,94c^{3/2}$$

справедливо в области концентрации от $c=3$ до $c=9$, от 25 до 60%.

Уравнение

$$\beta = \beta_1 - 4,65c + 0,875c^{3/2}$$

справедливо для концентрации от $c=9$ и выше. Сжимаемость в участке концентрации от 0 до 25% нуждается в детальном исследовании.

2. Для раствора азотной кислоты уравнение

$$\beta = \beta_1 - 3,95c + 0,834c^{3/2}$$

справедливо в интервале концентраций от $c=3$ и выше.

3. Для раствора соляной кислоты уравнение

$$\beta = \beta_1 - 5,2c + 1,75c^{3/2}$$

справедливо во всей области концентраций.

4. Для раствора уксусной кислоты уравнение

$$\beta = \beta_1 - 2,75c + 0,79c^{3/2}$$

относится к концентрации от нуля до 35—40%.

Уравнение

$$\beta = \beta_1 - 3,2c + 1,01c^{3/2}$$

характеризует изменение коэффициента сжимаемости этого раствора при более высоких концентрациях. Постоянные коэффициенты этих уравнений определены менее точно, чем в случае растворов солей [1], так как экспериментальные точки для растворов кислот обнаруживают несколько больший разброс, чем в случае растворов солей. Отчасти это видно на рис. 2.

Экспериментальные данные о зависимости скорости звука от концентрации для водных растворов органических жидкостей — ацетона, метилового спирта и этилового спирта — представлены в табл. 2, в которой g — весовая концентрация органической жидкости в процентах, v — скорость звука в м/сек. На рис. 3 представлена зависимость скорости звука от концентрации для этих растворов, а также для раствора уксусной кислоты. По оси ординат отложена скорость в м/сек, по оси абсцисс — весовая концентрация второй компоненты. Из рис. 3 видно, что для этих четырех растворов скорость звука качественно одинаково изменяется с концентрацией. С увеличением концентрации до 25—30% скорость звука растет; при дальнейшем увеличении концентрации она быстро падает до значения, соответствующего чистой компоненте. Скорость звука возрастает примерно на 6%, если к воде примешать около 10% спирта. Если же в спирт добавлять воду, то на каждый процент воды скорость звука возрастает примерно на 8 м/сек при малых концентрациях воды.

Экспериментальные данные о сжимаемости растворов жидкостей очень скудны [6]. Можно указать на работу Партасарати [3], который исследовал адиабатическую сжимаемость четырех растворов различных органических жидкостей в четыреххлористом углероде. Он обнаружил слабое отклонение адиабатической сжимаемости от аддитивности. Сальгеану [4] недавно исследовал адиабатическую сжимаемость водных растворов ацетона и метилового спирта. Свои экспериментальные данные он сообщил только лишь в виде кривой, характеризующей изменение скорости звука от плотности раствора метилового спирта в воде.

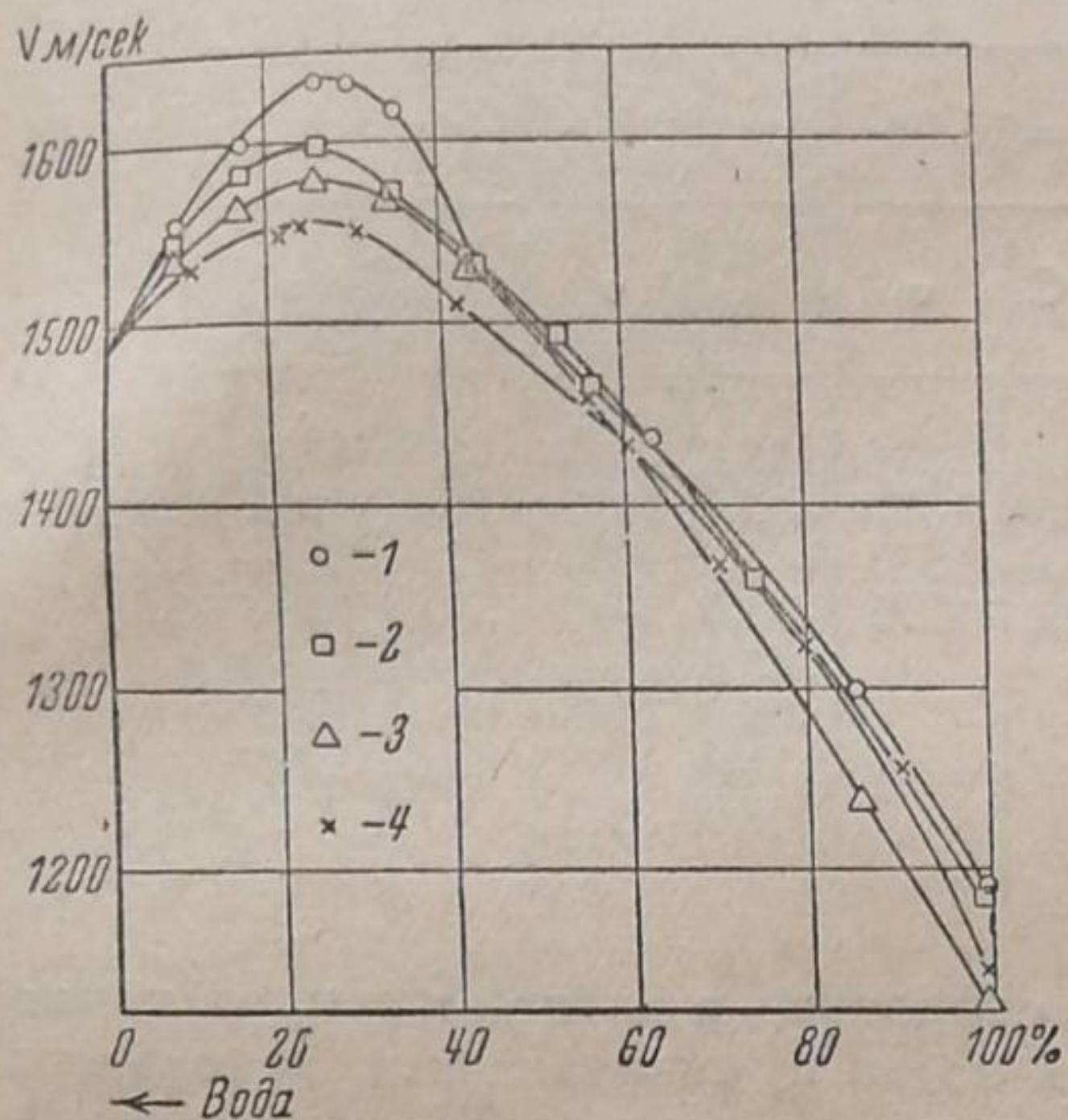


Рис. 3. 1 — этиловый спирт — вода; 2 — ацетон — вода; 3 — метиловый спирт — вода; 4 — уксусная кислота — вода

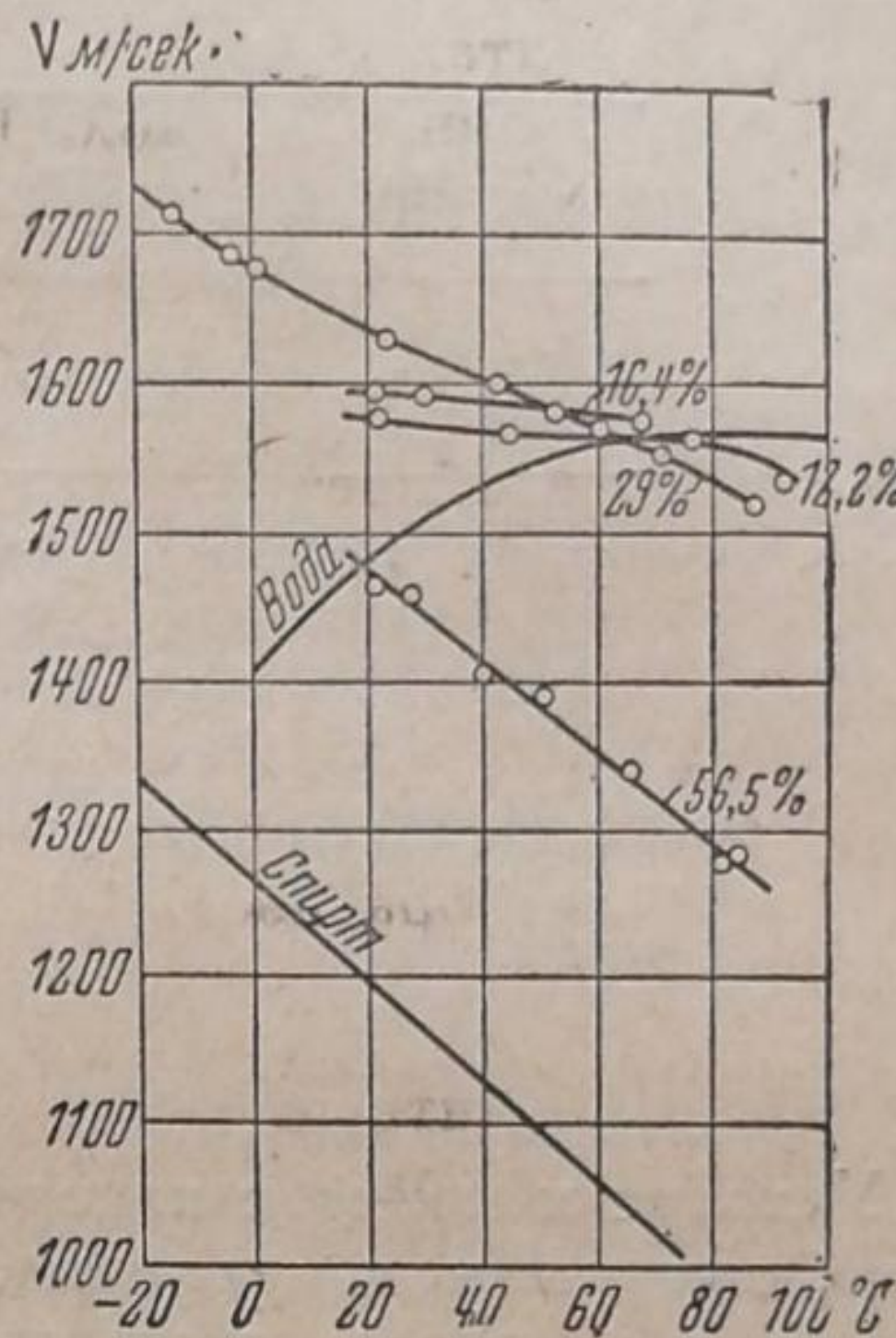


Рис. 4

Эта кривая соответствует нашим экспериментальным данным. По данным Сальгеану максимум скорости звука в растворе вода-метиловый спирт равен 1570 м/сек и соответствует плотности раствора 0,963 г/см³; по нашим данным максимум скорости равен 1570 м/сек и соответствует плотности примерно 0,959 г/см³. Для раствора вода-ацетон Сальгеану указывает для максимума скорости значение, равное 1600 м/сек при той же плотности раствора. По нашим данным максимум скорости в растворе вода-ацетон также равен примерно 1600 м/сек и соответствует той же

Таблица 2

Вода-этиловый спирт, 23° С		Вода-метиловый спирт, 22° С		Вода-ацетон, 23° С	
g	v	g	v	g	v
0	1491	0	1488	0	1491
8,1	1558	8,1	1535	8,1	1547
16,3	1600	16,4	1561	16,3	1586
25,1	1637	25,0	1580	25,1	1600
29,4	1636	33,6	1572	34,3	1574
34,3	1620	42,7	1420	52,3	1495
43,0	1533	85,8	1241	73,7	1368
56,0	1464	100,0	1134	100,0	1183
63,0	1439				
86,0	1301				
100,0	1191				

плотности. Следовательно, не приходится сомневаться в правильности найденных нами закономерностей и для этих трех водных растворов¹.

В дополнение к описанным экспериментальным результатам было исследовано влияние температуры на скорость звука в смеси этилового спирта с водой для различных концентраций.

В табл. 3 представлены экспериментальные данные для растворов спирта в воде — разных концентраций. На рис. 4 эти данные представлены графически, где по оси ординат отложена скорость в м/сек, по оси абсцисс — температура в 0°C .

Таблица 3

$g=4\%$		$g=12\%$		$g=16,4\%$		$g=29,0\%$		$g=56,5\%$	
$t^{\circ}\text{C}$	v	$t^{\circ}\text{C}$	v	$t^{\circ}\text{C}$	v	$t^{\circ}\text{C}$	v	$t^{\circ}\text{C}$	v
17,5	1512	22,0	1578	22,0	1594	-13,0	1712	22,0	1464
22,0	1519	44,0	1566	30,0	1591	- 3,0	1687	28,0	1455
32,0	1537	60,0	1570	53,0	1580	+ 1,0	1675	41,0	1404
46,5	1555	74,0	1561	67,0	1575	23,0	1630	50,0	1390
65,0	1566	92,0	1534			43,0	1600	66,0	1340
83,5	1557					53,0	1583	82,0	1278
97,0	1545					71,0	1554	85,0	1283
						87,0	1520		

Условия и порядок измерения скорости, в зависимости от температуры, сохранились прежними. Для воды и спирта были использованы полученные ранее экспериментальные результаты [1], которые были еще раз проверены.

Рис. 4 дает картину последовательного перехода температурной зависимости скорости звука от одной чистой компоненты (вода) к другой (спирт). Из рис. 4 и из данных табл. 3 видно, что уже при малых концентрациях спирта в воде (10—12%) сильно изменяется температурная зависимость скорости звука этого раствора по сравнению с водой. Но значительный процент воды в спирте (до 50%) качественно очень слабо изменяет температурный ход скорости в растворе в сравнении с чистым спиртом. Так, 12,2% раствор спирта уже дает падение скорости с температурой, но 56,2% раствор близок по температурному ходу скорости к чистому спирту.

Из рассмотрения кривых следует, что максимум скорости для смеси вода-этиловый спирт падает с возрастанием температуры и слабо смещается в сторону компоненты с большей скоростью. При температуре в 70°C максимум едва заметен. На рис. 5 представлена серия кривых, характеризующая изменение скорости с концентрацией при различных температурах. Кривые относятся к температурам в 0, 10, 40 и 70°C в порядке убывающих максимумов. Кривые для 0 и 10°C имеют вероятный характер, так как построены по трем экспериментальным точкам, соответствующим концентрации спирта в 0,29 и 100%, и по экстраполированным точкам. Кривые для 40 и 70°C построены по данным, помещенным в табл. 3, и по рис. 4.

Рис. 5 показывает, как изменяется максимум скорости водного раствора с изменением температуры.

На рис. 6 представлены кривые, характеризующие изменение коэффициента адиабатической сжимаемости с увеличением концентрации спирта в воде. Кривые относятся к температурам в 10 и 40°C . Рис. 6

¹ Наши данные подтверждены измерениями Михайлова, ДАН, 26, 147, 1940.

показывает, что с падением температуры минимум сжимаемости еще более падает и передвигается в сторону той компоненты, сжимаемость которой падает с температурой. Это обстоятельство указывает на значительное влияние второй компоненты, при малых ее концентрациях, на изменение сжимаемости водного раствора.

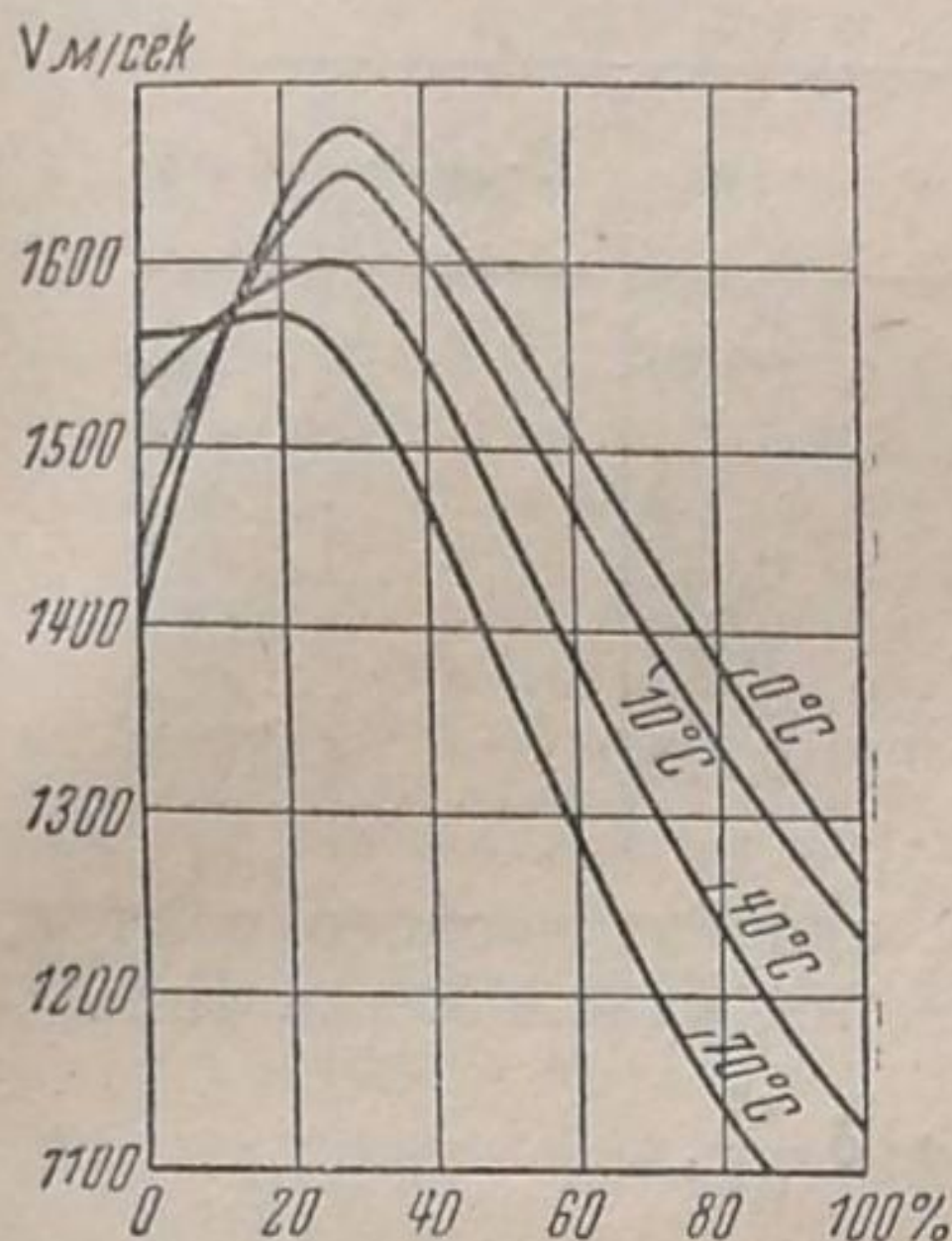


Рис. 5

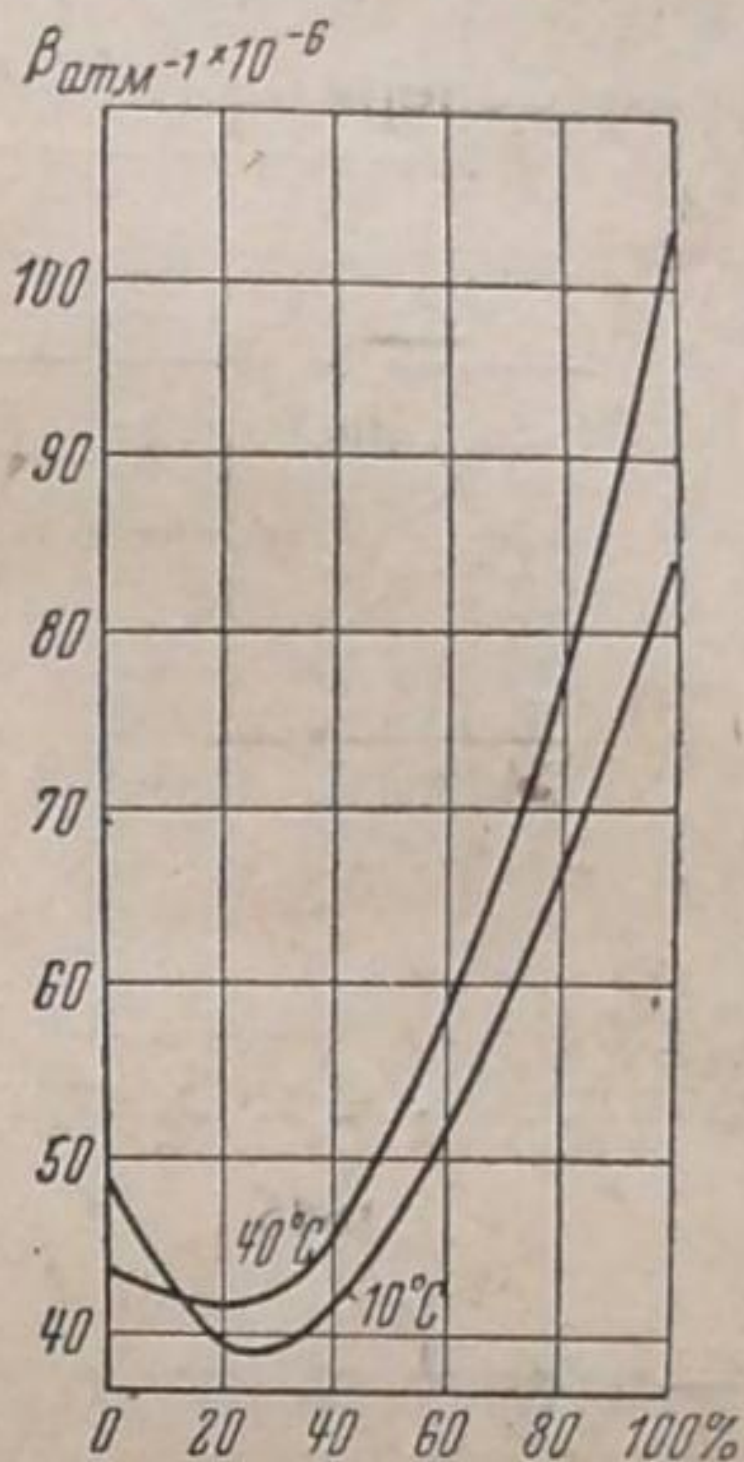


Рис. 6

Таблица 4

g	Вода-этиловый спирт, 23° С					Вода-метилловый спирт, 22° С					Вода-ацетон, 23° С				
	v	d	E · 10 ⁻⁷	β · 10 ⁶	$\frac{\beta - \beta_0}{g}$	v	d	E · 10 ⁻⁷	β · 10 ⁶	$\frac{\beta - \beta_0}{g}$	v	d	E · 10 ⁻⁷	β · 10 ⁶	$\frac{\beta - \beta_0}{g}$
0	1491	0,998	2219	45,85		1488	0,998	2210	45,83		1491	0,998	2219	45,85	
10	1570	0,981	2418	41,89	-3,96	1540	0,981	2327	43,53	-2,30	1557	0,983	2384	42,50	-3,35
20	621	0,967	2541	39,80	-3,03	1573	0,966	2390	42,38	-1,73	1589	0,970	2449	41,36	-1,93
30	1636	0,952	2548	39,77	-2,01	1578	0,951	2368	42,77	-1,02	1585	0,955	2399	42,22	-1,21
40	1572	0,934	2308	43,89	-0,49	1549	0,932	2243	45,16	-0,16	1550	0,938	2255	44,92	-0,23
50	1496	0,912	2041	49,63	+0,75	1481	0,914	2004	50,54	+0,94	1507	0,917	2083	48,63	+0,57
60	1450	0,890	1872	54,11	1,38	1434	0,893	1836	55,17	1,55	1450	0,894	1880	53,88	1,34
70	1398	0,866	1692	59,86	2,00	1372	0,870	1637	61,88	2,10	1391	0,870	1685	60,12	2,03
80	1337	0,842	1505	67,30	2,70	1290	0,845	1406	72,04	3,28	1332	0,845	1499	67,57	2,72
90	1275	0,815	1325	76,45	3,40	1211	0,818	1199	84,48	4,30	1262	0,818	1303	77,74	3,54
100	1187	0,787	1109	91,34	4,55	1133	0,790	1014	99,90	5,41	1188	0,788	1112	91,09	4,52

В табл. 4 представлены цифровые данные, характеризующие зависимость скорости v и коэффициента адиабатической сжимаемости β от концентрации для водных растворов трех органических жидкостей. Скорость звука была определена по экспериментальным кривым, представленным на рис. 3. Поэтому в некоторых случаях она, повидимому, не в точности соответствует истинному значению и может от него отличаться на десятые доли процента. То же относится к коэффициентам сжимаемости.

В табл. 5 помещены цифровые экспериментальные данные, использованные при построении кривых рис. 6. Из этих экспериментальных данных следует, что для раствора вода-спирт скорость звука, коэффициент адиабатического сжатия и их температурные коэффициенты не подчиняются аддитивности. Нужно ожидать, что эта картина повторится

и в случае других водных растворов органических жидкостей, исследованных нами.

Таблица 5

g	Раствор вода-этиловый спирт							
	t = 10° C				t = 40° C			
	v	d	E · 10 ⁻⁷	β · 10 ⁶	v	d	E · 10 ⁻⁷	β · 10 ⁶
0	1447	1,000	2090	48,5	1533	0,992		43,4
10	1550	0,984	2365	43,4	1567	0,975		42,0
20	1615	0,973	2536	39,9	1594	0,959		41,6
30	1650	0,960	2614	38,7	1600	0,941		41,9
50	1534	0,922	2167	46,7	1460	0,920		51,4
70	1408	0,870		58,2	1310	0,876		67,0
100	1236	0,798		84,0	1124	0,772		104,0

Цифровые данные для коэффициента адиабатического сжатия, помещенные в табл. 4 и 5, могут быть заменены уравнениями типа

$$\beta = \beta_1 - a \frac{c}{d} + \delta \frac{c^2}{d^2}, \quad (2)$$

где d — плотность раствора; a и δ — постоянные; c — концентрация, выраженная числом молей в литре раствора. Если концентрацию выразить в весовых отношениях к раствору, то

$$\beta = \beta_1 - ag + bg^2,$$

где a и b — постоянные, g — весовая концентрация. Это уравнение воспроизводит экспериментальные данные не вполне точно. Едва ли можно уложить эти данные в простую закономерность, если иметь в виду точное воспроизведение опытной кривой.

1) Для раствора ацетона в воде можно положить, что

$$\beta = \beta_1 - 0,38 g + 0,0086 g^2;$$

2) для раствора метилового спирта в воде

$$\beta = \beta_1 - 0,33 g + 0,0085 g^2;$$

3) для раствора этилового спирта, в области концентрации от $g = 0\%$ до $g = 45\%$,

$$\beta = \beta_1 - 0,49 g + 0,0087 g^2;$$

и от $g \approx 45\%$ до $g = 100\%$

$$\beta = \beta_1 - 0,38 + 0,0086 g^2.$$

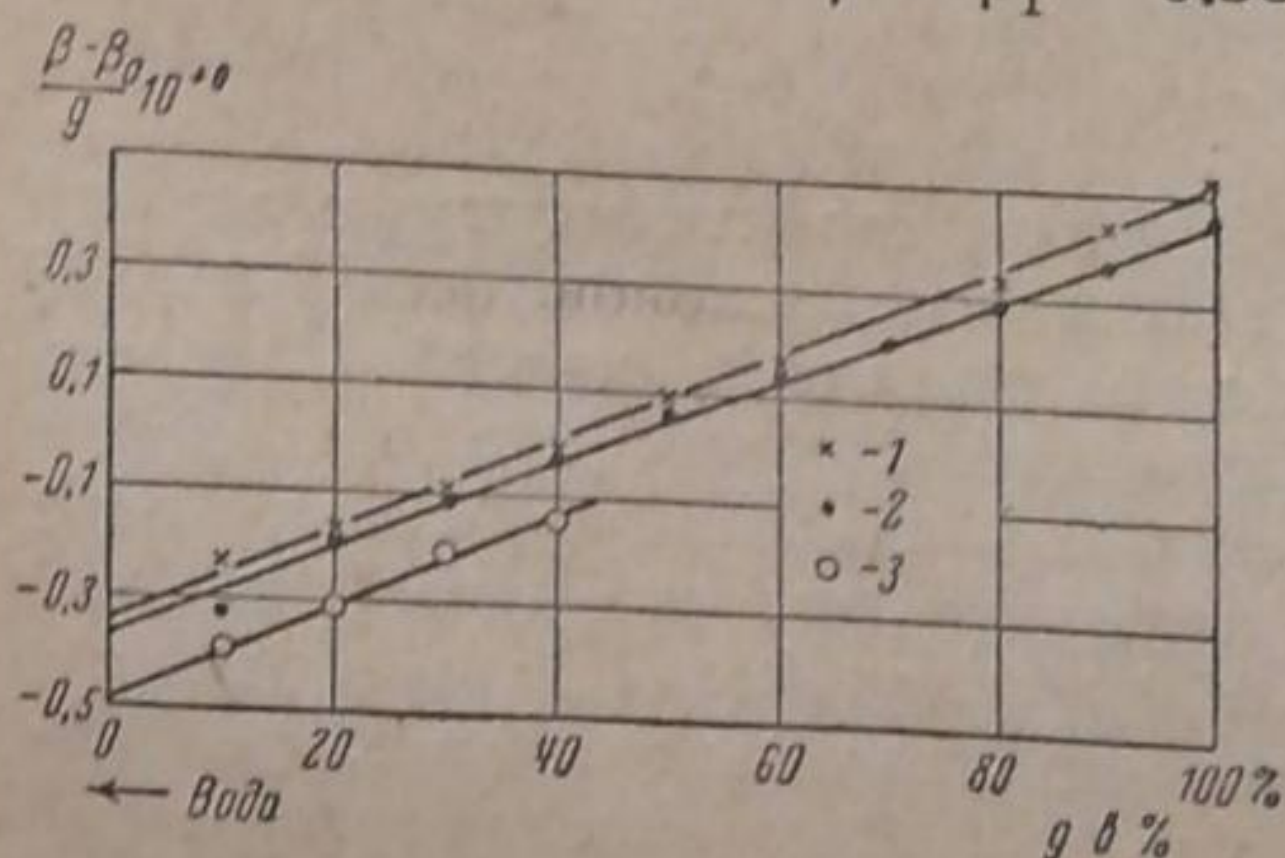


Рис. 7. 1 — вода — метилловый спирт; 2 — вода — ацетон; 3 — вода — этиловый спирт

Эти уравнения соответствуют экспериментальным данным с точностью примерно до 1% во всех областях концентраций. На рис. 7 изображены прямые, характеризующие зависимость величины $\frac{\beta - \beta_0}{g}$ от g . Экспериментальные данные представлены точками. Верхняя прямая соответствует раствору метилового спирта, средняя — раствору ацетона, нижняя — раствору этилового спирта.

Из экспериментальных данных о температурной зависимости скорости звука в водном растворе этилового спирта вытекает, что коэффициент α в уравнении (2) с возрастанием температуры убывает, а коэффициент δ слабо возрастает. Такое изменение коэффициентов α и δ свойственно растворам, одной из компонент которых служит вода.

Из полученных экспериментальных данных следует, что для малых концентраций растворенного вещества можно пользоваться упрощенным уравнением

$$\beta = \beta_1 - \alpha c, \quad (3)$$

справедливым как для водных растворов сильных электролитов (солей и кислот), так и для растворов неэлектролитов (органических жидкостей). Кроме того, из наших данных вытекает, что коэффициент α в этом уравнении для водных растворов неэлектролитов в 2—3 раза меньше, чем для водных растворов сильных электролитов типа I—I. Так например, для водного раствора ацетона значение α примерно равно 2, 3, тогда как для раствора HCl оно равно примерно 5, для раствора NaCl — 7 и т. д. Водный раствор уксусной кислоты по характеру изменения коэффициента сжимаемости с концентрацией близок к водным растворам сильных электролитов, а по величинам коэффициентов α и δ — к водным растворам органических жидкостей. Однако угол наклона прямой для уксусной кислоты, представленной на рис. 2, с возрастанием концентрации возрастает, тогда как у раствора серной кислоты он, наоборот, уменьшается.

Изломы прямых, представленных на рис. 2, можно объяснить наличием комплексов той и другой компоненты в растворах серной и уксусной кислот в воде при концентрациях, соответствующих излому.

Как следует из цифровых данных, представленных в табл. 1 и 4, коэффициенты сжимаемости водных растворов кислот и органических жидкостей, пройдя через минимум, возрастают при дальнейшем увеличении концентрации. Это возрастание имеет место в тех случаях, когда коэффициент сжимаемости второй компоненты, растворенной в воде, больше минимального значения коэффициента сжимаемости данного раствора. Так например, для растворов солей коэффициент сжимаемости всегда только уменьшается с увеличением концентрации, так как сжимаемость солей мала в сравнении с сжимаемостью раствора.

Из этого вытекает, что если сжимаемость второй компоненты больше сжимаемости воды, то минимум кривой сжимаемости раствора — концентрация тем ближе должен быть расположен к чистой воде ($c=0$), чем больше сжимаемость компоненты, растворенной в воде. Это положение легко подтвердить экспериментальными данными, помещенными в табл. 1 и 4, а также нашими и другими данными о сжимаемости водных растворов солей.

Падение сжимаемости водного раствора при малых концентрациях второй компоненты качественно и в отдельных случаях количественно объясняется теорией Дебая для сильных электролитов [5]. Оно объясняется тем, что ион оказывает на окружающие его молекулы растворителя электростатическое давление. В случае же водных растворов неэлектролитов (вода-спирт), когда в растворе нет ионов, факт падения сжимаемости раствора нуждается в теоретическом объяснении.

Выводы

1. Методом ультразвукового интерферометра изучена сжимаемость водных растворов кислот HCl, HNO₃, H₂SO₄ и CH₃CO₂H и органических жидкостей CH₄O, C₂H₆O, C₃H₈O в широкой области концентраций.

Для водного раствора этилового спирта изучена температурная зависимость сжимаемости для пяти различных концентраций.

2. Показано, что сжимаемость водных растворов кислот подчиняется уравнению

$$\beta = \beta_1 - ac + \delta c^{3/2},$$

а сжимаемость водных растворов органических жидкостей уравнению

$$\beta = \beta_1 - a \frac{c}{d} + \delta \frac{c^2}{d^2};$$

В заключение выражаю благодарность проф. А. С. Предводителю за советы и указания, которыми автор пользовался при выполнении этой работы.

Москва
НИИФ МГУ
Лаборатория молекулярных
и тепловых явлений

Поступило в редакцию
4 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Прозоров, В. Ноздрев, ЖЭТФ, вып. 5, 1939.
 2. П. Прозоров, Журнал физич. химии, 14, 384, 1940.
 3. S. Parthasarathy, Proc. Ind. Acad. Sci., 8, 295, 1936.
 4. C. Sälgeanu, C. R., 208, 83, 1939.
 5. А. Пасынский, Журнал физич. химии, 11, 606, 1938.
 6. L. Bergmann, Der Ultraschall., Berlin, 1939.
-

СЖИМАЕМОСТЬ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ ВОДОРОД-АЗОТ-МЕТАН ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

П. Е. Большаков и А. И. Этерман

В связи с применением высоких давлений в различных производственных процессах, изучение зависимости $P-V-T$ для газовых смесей является актуальным как с практической точки зрения, так и с точки зрения проверки на полученных данных предложенных уравнений состояний газов при высоких давлениях.

Имеющиеся в литературе данные по сжимаемости чистых газов, как то: водорода [1, 2], азота [3, 4], метана [5, 6], аммиака [7, 8], углекислого газа [3]; двухкомпонентных систем: азотоводородной смеси [1, 2, 9] и трехкомпонентных систем: азот — водород — углекислый газ [10], — подтверждают несостоятельность правила аддитивности для высоких давлений.

Таким образом изучение двух- и трехкомпонентных систем дает возможность (при наличии данных о сжимаемости чистых газов) перейти к выводу уравнения состояния.

Экспериментальная часть

Изучение сжимаемости тройных смесей проводилось по методике Бартлетта [1]. Сжатая газовая смесь вводилась в стальную пипетку известного объема и доводилась до температуры термостата. После измерения давления смесь дросселировалась до атмосферного давления и измерялся ее объем.

Для работы были изготовлены три стальные пипетки, одна из которых служила эталоном для периодической проверки изменения объема при работе двух „рабочих“ пипеток. Пипетки калибровались по ртути при атмосферном давлении и 25°C . Для давлений до 200 атм применялась пипетка емкостью $18,366\text{ см}^3$, выше 200 атм — емкостью $3,902\text{ см}^3$ (v).

Поправки на изменение объема пипеток от температуры вычислялись по формуле Смита и Тэйлора [11], а от давления — по формуле Лов [12].

Давление газа в пипетках измерялось манометром Бурдона, который периодически проверялся в Институте мер и весов по весовому манометру и по коэффициентам сжимаемости азота на месте.

Температура газа в пипетках принималась равной температуре термостата, которая измерялась с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$.

Газ из пипеток дросселировался в шариковую бюретку емкостью около 6 л, помещенную в водяной термостат. Замер объема газа в бюретке производился при пониженном и повышенном давлениях. Среднее значение от этих двух измерений принималось за истинный объем газа.

Азото-водородо-метановая смесь приготавливалась в баллонах при 50—60 атм путем многократной перекачки компрессором из одного баллона в другой, а затем в резервуар высокого давления, где смесь хранилась при 1000 атм. Емкость резервуара была около 6 л, что позволяло провести всю серию опытов с однажды приготовленной смесью.

Полученные результаты и их обсуждение

Объем газа $v_0\text{ см}^3$, заключенный в стальной пипетке при исследуемых давлениях P атм и температуре $t^{\circ}\text{C}$ и измеренный при атмосферном давлении, приводился к 0°C и 760 мм Hg и выражался в форме молярного объема смеси

$$V_{P,T} = v \frac{V}{v_0} \text{ см}^3/\text{моль}, \quad (1)$$

где v_0 — объем газа, дросселированного из стальной пипетки, приведенный к 0°C и 760 мм Hg ($P_0 = 1$ атм); V — молярный объем смеси при 0°C и 1 атм давления, равный [13]:

$$V = V_{\text{CH}_4} N_{\text{CH}_4} + V_{\text{N}_2} N_{\text{N}_2} + V_{\text{H}_2} N_{\text{H}_2}. \quad (2)$$

Вычисленные таким образом значения $V_{P,T}$ были использованы для графического выравнивания полученных данных по методу Деминг и Шуп [14]. Для этого строились изобары $a = f(T)$ и изотермы $\Delta = f(1/V_{P,T})$:

$$a = V_{P,T} \left(\frac{RT}{PV_{P,T}} - 1 \right); \quad (3)$$

$$\Delta = V_{P,T} \left(\frac{PV_{P,T}}{RT} - 1 \right). \quad (4)$$

Сглаженные описанным методом экспериментальные данные по сжимаемости азото-водородо-метановых смесей представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Факторы сжимаемости $\frac{Pv}{P_0v_0}$ трехкомпонентной смеси

(H_2 — 64,4%; N_2 — 25,0%; CH_4 — 10,6%)

P, атм	t °C							
	-30	-15	±0	25	50	100	200	250
1	0,8902	0,9451	1,0000	1,0916	1,1831	1,3662	1,7324	1,9155
50	0,9018	0,9636	1,0242	1,1209	1,2163	1,4042	1,7760	1,9602
100	0,9256	0,9918	1,0547	1,1562	1,2528	1,4438	1,8194	2,0042
150	0,9587	1,0264	1,0900	1,1914	1,2914	1,4855	1,8641	2,0515
200	0,9964	1,0640	1,1309	1,2320	1,3297	1,5274	1,9086	2,0975
300	1,0745	1,1420	1,2096	1,3093	1,4128	1,6119	1,9982	2,1894
400	1,1530	1,2223	1,2877	1,3887	1,4939	1,6953	2,0867	2,2800
500	1,2393	1,3000	1,3653	1,4667	1,5739	1,7771	2,1735	2,3467
600	1,3274	1,3762	1,4406	1,5426	1,6513	1,8572	2,2585	2,4558
800	1,5016	1,5532	1,6055	1,6919	1,7980	2,0105	2,4222	2,7327

Таблица 2

Факторы сжимаемости $\frac{Pv}{P_0v_0}$ смеси

(H_2 — 70,3%; N_2 — 25,2%; CH_4 — 4,5%)

P, атм	t °C				
	-30	-15	±0	25	50
300	1,1372	1,1934	1,2514	1,3434	1,4371
400	1,2275	1,2845	1,3428	1,4365	1,5289
600	1,4081	1,4467	1,5257	1,6229	1,7170
800	1,5888	1,6489	1,7086	1,8092	1,9048

Вопросу об уравнении состояния газов при высоких давлениях, которое позволяло бы с приемлемой точностью выразить зависимость P — V — T для газовых смесей, исходя из данных для чистых компонентов, посвящено достаточное количество работ [15, 16]. С этой точки зрения

заслуживает внимания уравнение, предложенное Кричевским [17], которое для двухкомпонентной смеси имеет вид:

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + \varphi(v, N_2), \quad (5)$$

где

$$\varphi(v, N_2) = aN_1 N_2 (P_1^\circ - P_2^\circ).$$

Для трехкомпонентной газовой смеси [10]

$$\varphi(v, N_2, N_3) = a_{1,2} N_1 N_2 (P_1^\circ - P_2^\circ) + a_{2,3} N_2 N_3 (P_2^\circ - P_3^\circ) + a_{1,3} N_1 N_3 (P_1^\circ - P_3^\circ).$$

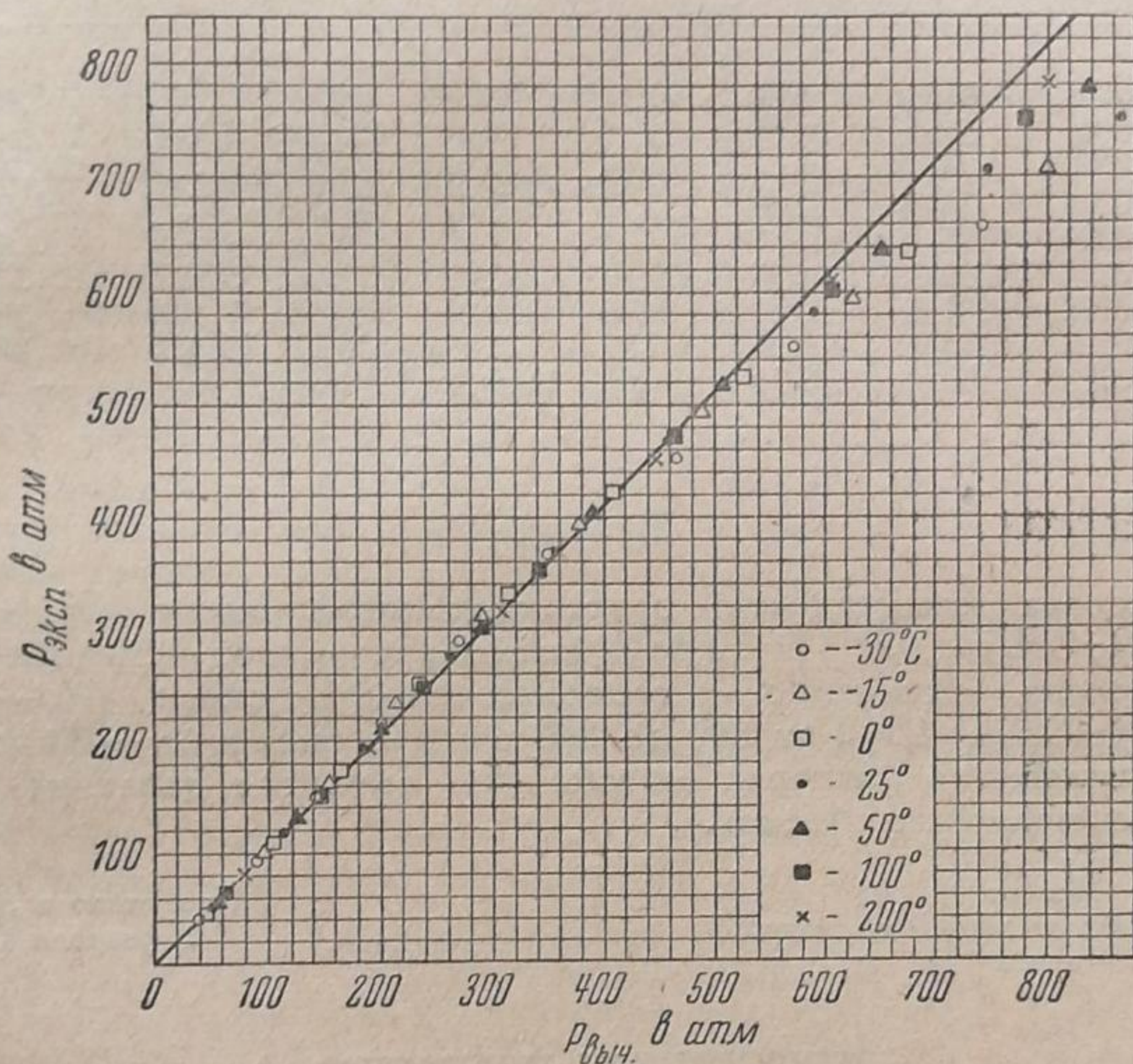


Рис. 1. Проверка уравнения (6) по экспериментальным данным для тройной смеси водород-азот-метан

Таким образом общий вид уравнения будет:

$$P = P_1^\circ N_1 + P_2^\circ N_2 + P_3^\circ N_3 + a_{1,2} N_1 N_2 (P_1^\circ - P_2^\circ) + a_{1,3} N_1 N_3 (P_1^\circ - P_3^\circ) + a_{2,3} N_2 N_3 (P_2^\circ - P_3^\circ), \quad (6)$$

где общее давление P и давление чистых азота P_1° , водорода P_2° и метана P_3° взяты при равных молярных объемах; N_1 , N_2 и N_3 — соответственно молярные доли азота, водорода и метана в газовой смеси.

Численные значения a для систем азот — водород и азот — метан, по определению Кричевского и Казарновского [18], равны: $a_{1,2} = 0,468$, $a_{1,3} = 0,464$. Для системы водород — метан a вычислено нами по уравнению, предложенному Марковым [10]: $a_{2,3} = 0,560$.

Для удобства применения уравнений (5) и (6) в практических расчетах в табл. 3 приводим вычисленные нами давления метана при равных молярных объемах. Давления водорода и азота вычислены Деминг и Шуп [14, 19].

Результаты проверки уравнения (6) по экспериментальным данным представлены на рис. 1. Вычисленное по методу наименьших квадратов среднее отклонение $(P_{\text{выч.}} - P_{\text{пол.}})$ составляет для исследованных давле-

ний и температур 1,42%. Таким образом уравнение (6) вполне себя оправдывает и может быть использовано для расчетов зависимости $P-V-T$, когда не требуется большой точности.

Таблица 3

Давления метана, приведенные к равным молярным объемам¹

$1/V_P, T$ моль/см ³	$t^{\circ}C$						
	-50	-25	0	25	50	100	200
0,0020	31,09	35,80	40,52	45,23	49,95	59,18	77,45
0,0045	57,26	69,69	82,03	94,44	106,54	130,42	177,55
0,0070	74,52	96,84	118,89	140,93	162,36	205,03	288,71
0,0095	88,68	122,87	157,72	191,57	251,91	291,44	421,40
0,0120	108,46	156,37	206,35	255,88	304,45	401,37	590,58
0,0145	139,61	208,34	277,87	348,62	417,38	552,75	821,73
0,0170	201,21	299,07	393,98	492,26	588,84	770,95	1155,97
0,0195	325,72	462,86	592,17	723,58	855,84	1109,36	1651,74
0,0220	572,09	753,46	934,60	1110,14	1282,79	—	—

Выводы

1. Измерена сжимаемость трехкомпонентной смеси (H_2 — 64,4%; N_2 — 25,0%; CH_4 — 10,6%) от 50 до 800 атм давления и от -30 до $+250^{\circ}C$.
2. Измерена сжимаемость трехкомпонентной смеси (H_2 — 70,3%; N_2 — 25,2%; CH_4 — 4,5%) от 300 до 800 атм давления и от -30 до $50^{\circ}C$.
3. Вычислены по факторам сжимаемости величины давления метана для равных молярных объемов.

Москва
Научно-исследовательский институт
азота

Поступило в редакцию
1 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bartlett, Cupples, Tremearne, J. Am. Chem. Soc., **50**, 1275, 1928.
2. Bartlett, Hetherington, Kvalnes, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1363, 1930.
3. Amagat, Ann. Chim., **29**, 68—136, 505—574, 1893.
4. M. Benedict, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2224, 1937.
5. Keyes, Smith, Joubert, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1403, 1927.
6. Hamline, Kvalnes, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., **53**, 394, 1931.
7. Beattie, Lawrence, J. Am. Chem. Soc., **52**, 6, 1930.
8. Keyes, J. Am. Chem. Soc., **53**, 965, 1931.
9. R. Wiebe, Gaddy, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2300, 1938.
10. Марков, Кандидатская диссертация. Москва, ГИА, 1939.
11. Smith, Taylor, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2113, 1923.
12. Love, „Mathematical Theory of Elasticity“ 141, 1920.
13. H. A. Curtis, „Fixed Nitrogen“ 250, 1932.
14. W. Deming, L. Shupe, Phys. Rev., **37**, 638, 1931.
15. J. Beattie, O. Bridgeman, Proc. Am. Acad. Arts Sci., **63**, 229, 1928.
16. E. Gilliland, Ind. & Eng. Chem., **28**, 212, 1936.
17. И. Р. Кричевский, Acta Physicochimica URSS, **8**, 641, 1938.
18. И. Р. Кричевский, Я. С. Казарновский, Acta Physicochimica URSS, **10**, 217, 1939.
19. W. Deming, L. Shupe, Phys. Rev., **40**, 848, 1932.

¹ Вычислено по данным Кейса, Смита, Квалнес и Гедди [5, 6].

О ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ТВЕРДОГО ФЕНОЛА

М. Баранаев и В. К. Шурупова

Относительно давления насыщенного пара твердого фенола до сих пор не имелось сведений в литературе,

Определение давления насыщенного пара твердого фенола мы проводили следующим образом. Мелкие кристаллы свежеперегнанного фенола (температура плавления 40°C) набивались в четыре \cap -образные стеклянные трубки, которые соединялись между собою последовательно с помощью тонких стеклянных трубочек и погружались в термостат. Температура термостата поддерживалась с точностью до $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Через трубки с твердым фенолом пропускался ток сухого воздуха с такой скоростью, чтобы потеря в весе последней трубки либо вовсе не обнаруживалась, либо составляла не больше 5% от потери веса всех остальных трубок.

Взвешивание трубок производилось до и после опыта на аналитических весах с точностью до 0,2 мг.

Количество пропущенного воздуха (10—13 л) определялось по газометру с точностью до $\pm 0,05$ л. Общая точность определений давления пара $\pm 2,5\%$.

По потере в весе и количеству пропущенного воздуха найдены следующие значения давлений насыщенного пара фенола:

$t^{\circ}\text{C}$	Давление насыщенного пара, мм
0	0,053
23,2	0,37
27,0	0,52
30,3	0,63

По этим данным вычислены константы A и B в формуле

$$\lg p = -\frac{A}{T} + B,$$

найдено $A = 2941$ и $B = 9,211$. Вычислена также скрытая теплота испарения твердого фенола $\lambda = 2,303 A \cdot R = 2,303 \cdot 2941 \cdot 1,986 = 13\,450$ кал/моль.

Поступило в редакцию
9 февраля 1940 г.

АДСОРБЦИЯ СПИРТОВ НА ЖИДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗДЕЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ ГРАНИЧАЩИХ ФАЗ

Э. М. Спивакова

Настоящая работа имеет своей целью дать дополнительный материал по зависимости поверхностной активности и строения адсорбционного слоя от природы граничащих фаз. Эти вопросы особенно подробно исследуются П. А. Ребиндером и его сотрудниками. Результаты своих исследований Ребиндер обобщил так называемым правилом уравнивания полярностей [1]. В простейшем случае смеси двух компонентов это правило выражается в том, что один из них, обладающий меньшим поверхностным натяжением σ (обычно с меньшим диэлектрическим коэффициентом ϵ), будет обязательно адсорбироваться в пограничном с воздухом слое.

Обращаясь к случаю, когда растворенное вещество С поверхностно-активно на границе раздела жидкость А/жидкость В, мы видим, что правило уравнивания полярностей в форме $\sigma_A > \sigma_C > \sigma_B$ или $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$ не является универсально применимым. Если молекулы поверхностно-активного вещества С построены из полярной и неполярной частей, то взаимодействие молекул адсорбционного слоя с молекулами каждой из граничащих фаз определяется различными частями молекулы; минимуму свободной поверхностной энергии соответствует такая ориентация молекул С, при которой отдельные части их оказываются ориентированными к родственным им фазам. Таким образом для решения вопроса о том, какой из компонентов будет адсорбироваться в пограничном слое, важно знать величину, характеризующую не сродство к граничащим фазам всей молекулы вещества С в целом, а лишь сродство его полярной группы. Ни поверхностное натяжение, определяемое главным образом углеводородными цепями, ни диэлектрический коэффициент, который зависит также и от неполярной части молекулы, не могут быть такой величиной.

На границе раздела водный раствор/смесь полярных органических соединений поверхностно-активными, повидимому, будут молекулы с наиболее гидрофильными полярными группами. Неполярная часть этой молекулы будет влиять лишь на величину поверхностной активности, но не на выбор поверхностно-активного компонента смеси.

В настоящее время принято считать [2], что ряд веществ по сродству к воде (по гидрофильности) совпадает с рядом веществ по энергиям адгезии к воде. Повидимому, показателем относительной гидрофильности полярных групп отчасти может быть также растворимость в воде органических соединений с одинаковыми неполярными¹ и различными полярными группами, например C_3H_7OH , $C_3H_7NH_2$ и т. д. В табл. 1 сопоставлены величины растворимостей и дипольных моментов таких соединений.

¹ Сравнивать нужно именно растворимости веществ с одинаковыми неполярными группами, так как по мере удлинения углеводородной цепи растворимость резко падает.

Таблица 1

Растворимость в воде S (в миллимолях на 1000 г насыщенного раствора)¹ и дипольный момент μ (в дебаях, т. е. 10^{-18} эл.-ст. ед.)² родственных полярных веществ типа RX при 20°C

R	Полярная группа X										
	OH	NH ₂	COOH	CHO (альдегиды)	CO (кетоны)	COOR (сложные эфиры)	NO ₂	Cl	Br	J	
CH ₃	S	∞	∞	∞	∞	∞	3270	—	—	—	100*
	μ	1,67	1,23	1,73	2,72	2,97	1,67	3,4	1,86	1,79	1,60
C ₂ H ₅	S	∞	∞	∞	2759*	535	167	—	—	83,0	25,7
	μ	1,70	1,2	1,74	2,40	2,72	1,74	3,2	2,03	2,0	1,7
C ₃ H ₇	S	∞	∞	∞	500	—	12,2* (17°)	—	35	20,0	6,3
	μ	1,66	1,39	0,93	2,46	2,73	—	—	2,15	1,85	1,8
C ₄ H ₉	S	1055	∞	333 (16°)	—	—	—	—	7 (12,5°)	4 (16°)	1,2 (17,5°)
	μ	1,66	—	—	—	—	—	3,29	1,9	1,9	1,88
C ₆ H ₅	S	874	388	24* (комн. т-ра)	28	—	—	15	4 (30°)*	3 (30°)*	2 (30°)*
	μ	1,56	1,53	0,6— —1,0	2,75	2,99	1,81	3,95	1,55	1,52	1,3
o = C ₆ H ₄ CH ₃	S	227	158	9 (25°)	—	—	—	—	—	—	—
	μ	1,41	1,58	—	—	—	—	3,66	—	—	—
m = C ₆ H ₄ CH ₃	S	202	—	7 (25°)*	—	—	—	5 (30°)*	—	—	—
	μ	1,54	1,43	—	—	—	—	4,17	—	—	—

Пользуясь значениями растворимости, мы можем расположить группы в ряд: OH > NH₂ > COOH > CHO (альдегиды) > CO (кетоны) > COOR (сложные эфиры) > NO₂ > Cl > Br > J, причем этот порядок сохраняется независимо от неполярного остатка³. Этот ряд, за исключением первых трех групп, в общем совпадает с рядом энергий адгезии для производных алифатических углеводородов (по работам Гаркинса [3]):

¹ По справочникам Ландольта, Техн. энциклопедии, Зайделя и „Спутник химика“.

² По книге Смайса, „Диэлектрическая постоянная и структура молекул“, ОНТИ, 1935.

³ Исключения представляют лишь следующие вещества: 1) растворимость *n*-бутиламина C₄H₉NH₂ больше, чем у *n*-бутилового спирта; 2) растворимость пропил-бутирата C₃H₇COOC₃H₇ меньше, чем у хлор- и бромпроизводных пропана. Растворимость бензальдегида C₆H₅CHO указана для неопределенной „комнатной“ температуры. Возможно, что, сравнивая растворимости при другой температуре, мы получим большее число исключений, или даже несколько другой ряд. Было бы интересно сравнить растворимости при соответственных температурах, составляющих равные доли от критических температур смешения данных соединений с водой.

* В миллимолях на 1000 г воды.

$\text{COOH} > \text{NH}_2, \text{OH}, \text{CHO} > \text{CO}$, эфиры простые и сложные $> \text{NO}_2 >$ галоидопроизводные $>$ олефины $>$ парафины.

Дипольные моменты μ не могут служить характеристикой гидрофильности активных групп, как это видно из значений μ для различных производных парафинов и бензола (табл. 1).

Экспериментальная часть

Нами была исследована поверхностная активность спиртов цетилового, гексилового, изоамилового, бутилового и этилового в равновесных условиях на всех границах раздела, возможных в системах вода/гептан/пар и вода/нитробензол/пар. По правилу уравнивания полярностей спирты должны быть инактивны на границе раздела вода/нитробензол (сравни табл. 2). Но в то же время группа OH более гидрофильна, чем группа NO_2 . Поэтому исследование поверхностной активности спиртов на границе раздела вода/нитробензол должно послужить проверкой утверждения, что поверхностная активность вещества на границе раздела вода/полярная органическая фаза определяется главным образом гидрофильностью полярных групп его молекул.

Адсорбция вычислялась по уравнению Гиббса. Измерения поверхностного натяжения производились по методу максимального давления пузырьков или капель с помощью прибора, принятого в нашей лаборатории [5]. Для достижения полного взаимного равновесия обе жидкие фазы настаивались в термостате при отношении объемов 50 (водной фазы): 1. Равновесная концентрация спирта в водной фазе определялась графически по изотерме поверхностного натяжения водных растворов спирта, насыщенных предельно малым количеством органического растворителя (соответственно гептаном или нитробензолом).

Таблица 2¹

$t = 17-20^\circ$

Вещество	Вода	Нитробензол	Спирты					
			метиловый	этиловый	<i>n</i> -пропиловый	<i>n</i> -бутиловый	<i>n</i> -амиловый	<i>i</i> -амиловый
σ	72,5	43,9	23,0	22,0	23,3	24,4	—	23,7
ϵ	81,1	36,5	31,2	25,8	22,2	19,2	16,0	5,7

Полученные нами результаты (рис. 1 и 2) показывают, что на границах раздела вода/пар², вода/нитробензол и вода/гептан спирты поверхностно активны в нормальной последовательности правила Траубе:

гексиловый $>$ изоамиловый $>$ бутиловый $>$ этиловый

В соответствии с малой величиной своего поверхностного натяжения (почти такого же, как у насыщенных углеводородов), спирты поверхностно-активны на границе раздела нитробензол/пар и инактивны на границе раздела гептан/пар (табл. 3).

¹ По справочникам Ландольта и Технической энциклопедии.

² Данные относятся к водной фазе, насыщенной предельно малым количеством гептана.

Поверхностная активность спиртов на границе раздела вода/гептан следует из асимметричного строения молекулы спирта и неполярности органической фазы, благодаря чему молекулы спирта ориентируются

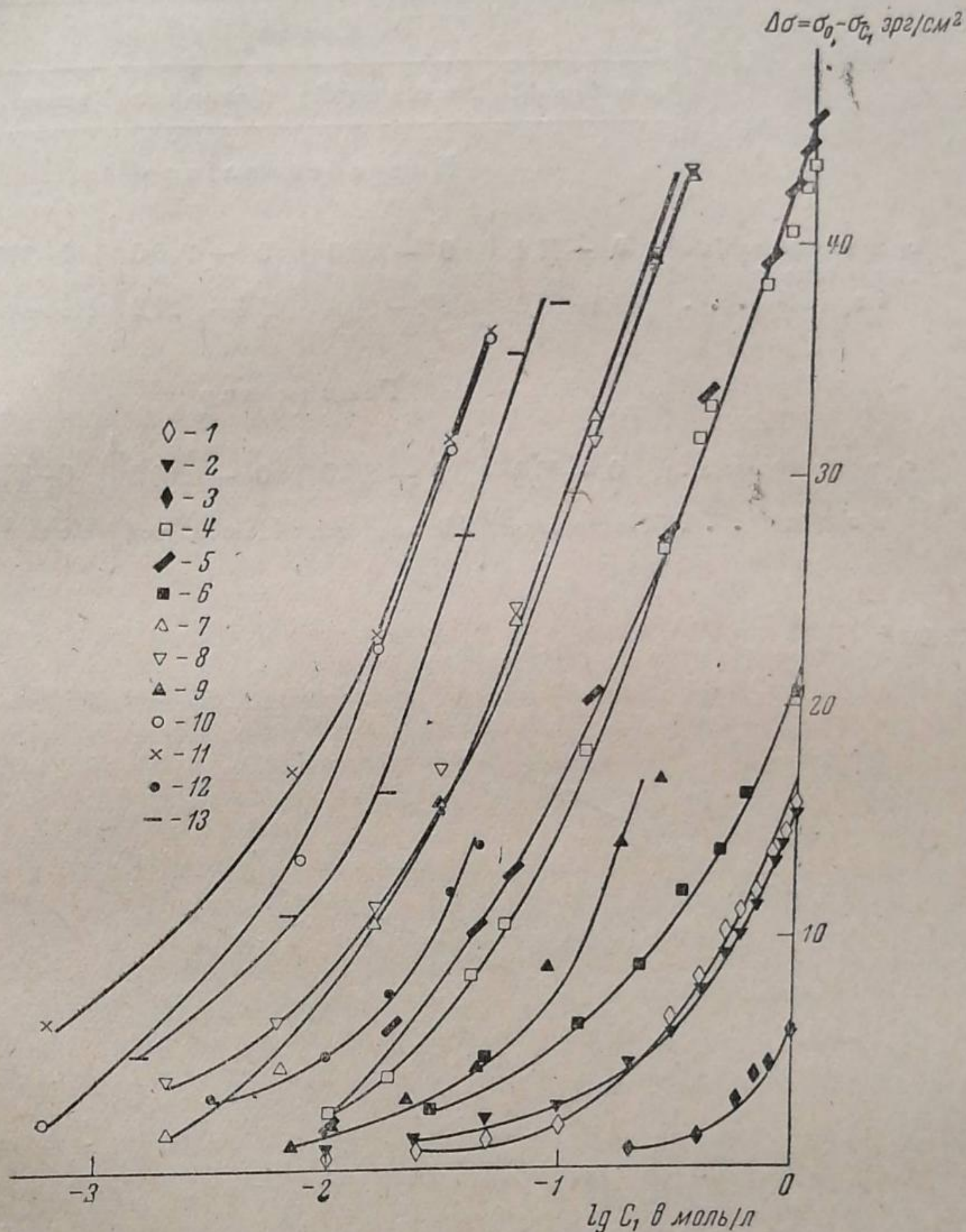


Рис. 1. Изменение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_1$) спиртов на разных поверхностях раздела как функция логарифма равновесной концентрации c_1 спирта в водной фазе*. Этиловый спирт: 1 — вода/пар, 2 — вода/гептан, 3 — вода/нитробензол; бутиловый спирт: 4 — вода/пар, 5 — вода/гептан, 6 — вода/нитробензол; изоамиловый спирт: 7 — вода/пар, 8 — вода/гептан, 9 — вода/нитробензол; гексиловый спирт: 10 — вода/пар, 11 — вода/гептан, 12 — вода/нитробензол; цетиловый спирт: 13 — вода/гептан (здесь цифры на оси абсцисс означают $\lg c_2$, где c_2 — концентрация цетилового спирта в гептановой фазе)

по Лэнгмюру-Гаркинсу [6]. На примере поверхностной активности цетилового спирта на границе раздела вода/гептан особенно отчетливо видно, что адсорбируемость полярных молекул обусловлена лишь сродством полярных групп, а не общим сродством молекул компонентов системы.

* Для границы раздела водная фаза/пар приведены значения поверхностного натяжения для водной фазы после настаивания ее на гептане.

Таблица 3

Изменение поверхностного натяжения σ на границах раздела нитробензол/пар и гептан/пар с равновесными концентрациями спиртов (c_1) в водной фазе

	Спирты			
	гексилловый	изоамиловый	бутиловый	этиловый
	Нитробензол/пар			
c_1 в миллимоль/л.	0 — 42,4	0 — 255,0	0 — 960,0	0 — 1000
Изменение σ в эрг/см ² . . .	43,4 — 35,0	43,4 — 30,4	43,4 — 31,9	Не меняется ¹
	Гептан/пар			
c_1 в миллимоль/л.	0 — 40,0	0 — 285,0	0 — 1000,0	0 — 1000,0
Изменение σ в эрг/см ² . . .	Не меняется	Не меняется	Не меняется	Не меняется

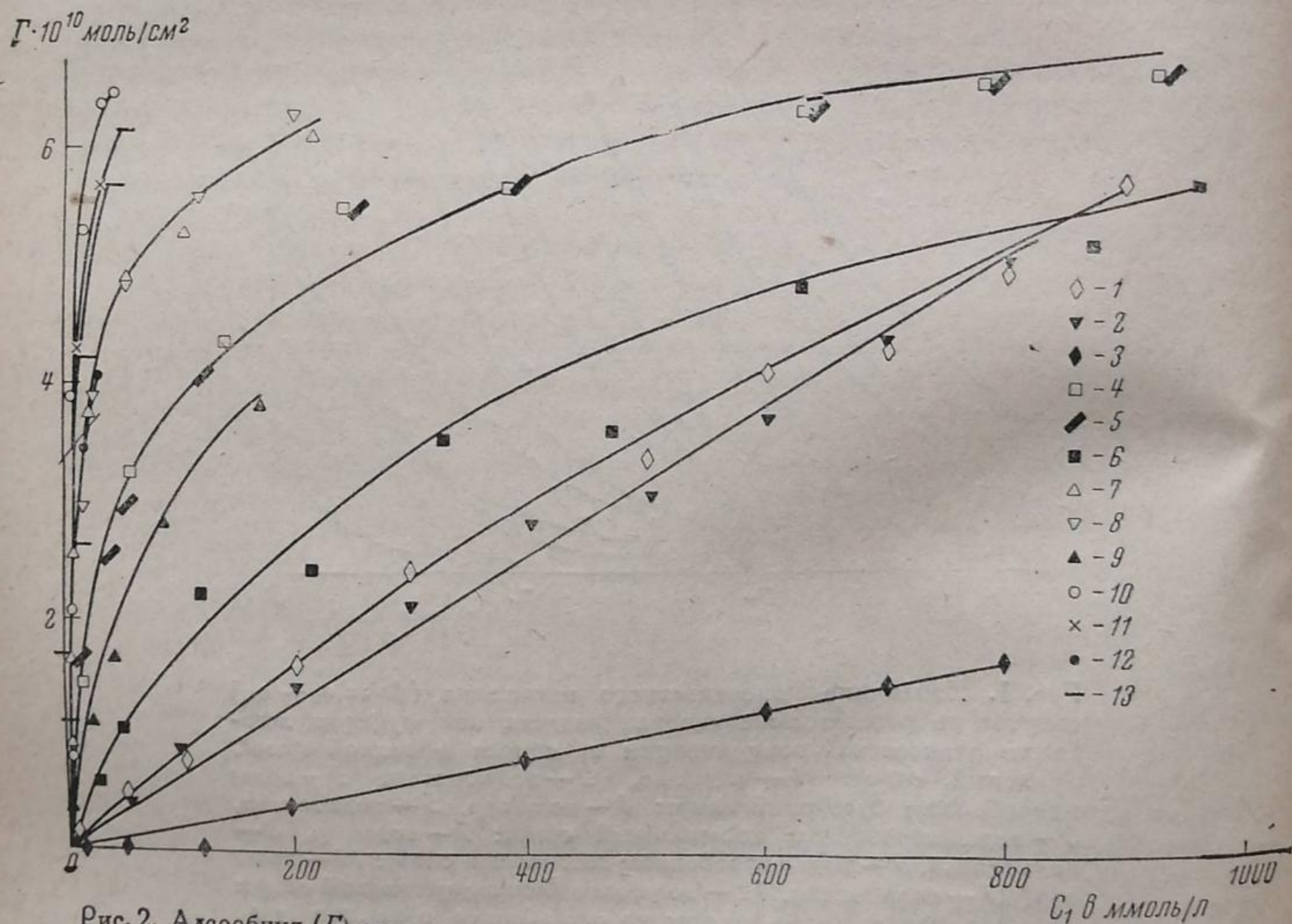


Рис. 2. Адсорбция (Γ) спиртов на разных поверхностях раздела, как функция равновесной концентрации c_1 спирта в водной фазе¹.

Этиловый спирт: 1 — вода/пар, 2 — вода/гептан, 3 — вода/нитробензол; бутиловый спирт: 4 — вода/пар, 5 — вода/гептан, 6 — вода/нитробензол; изоамиловый спирт: 7 — вода/пар, 8 — вода/гептан, 9 — вода/нитробензол; гексилловый спирт: 10 — вода/пар, 11 — вода/гептан, 12 — вода/нитробензол; цетиловый спирт: 13 — вода/гептан (здесь на оси абсцисс нанесены значения c_2 — концентрации цетилового спирта в гептановой фазе).

¹ В виду малой концентрации этилового спирта в нитробензольной фазе после распределения между водой и нитробензолом, и малой поверхностной активности его на границе раздела нитробензол/пар, изменения лежат в пределах ошибки опыта.

В воде цетиловый спирт нерастворим; следовательно, общее сродство молекул цетилового спирта к воде так же мало, как и молекул гептана к воде. Если бы адсорбция обуславливалась взаимным притяжением между молекулами воды и цетилового спирта в целом, она была бы ничтожно мала. Поэтому весьма значительную поверхностную активность цетилового спирта на границе раздела вода/гептан следует объяснить притяжением группы ОН из гептановой фазы водой.

Адсорбция спиртов на границе раздела вода/нитробензол соответствует большей гидрофильности группы ОН по сравнению с группой NO₂.

При сопоставлении величин адсорбции на разных границах раздела (рис. 2) мы видим, что на границах вода/пар и вода/гептан они почти равны и значительно больше, чем на границе вода/нитробензол, что необходимо следует из малого начального поверхностного натяжения σ_{12} на этой границе [4]:

$$\sigma_{H_2O/C_6H_{14}} = 50,4 \text{ эрг/см}^2,$$

$$\sigma_{H_2O/C_6H_5NO_2} = 27 \text{ эрг/см}^2.$$

Кривые $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_{c_1} = f(\lg c)$ (рис. 1), изображающие результаты прямых измерений поверхностного натяжения, удовлетворяют уравнению Шишковского, т.е. кривые $\Gamma = f(c_1)$ для спиртов (рис. 2) являются типичными изотермами адсорбции, удовлетворяющими уравнению Лэнгмюра. При

представлении уравнения Лэнгмюра в форме $z = \frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_\infty} + \frac{a}{\Gamma_\infty}$

ясно, что функция $z = f(c)$ должна изображаться графически прямой. Этот метод проверки применимости уравнения Лэнгмюра и был нами использован. На ряду с этим мы по углу наклона β прямой $z = f(c_1)$ к оси c_1 определили предельные величины адсорбции Γ_∞ . В качестве примера на рис. 3 показано определение Γ_∞ и проверка применимости уравнения Лэнгмюра таким графическим методом для изоамилового спирта. Точно такая же картина получается и для других спиртов, за исключением этилового, где, повидимому, вследствие малой поверхностной активности возможна большая ошибка в расчете адсорбции по уравнению Гиббса.

Значения Γ_∞ были нами определены еще другим методом — из непосредственных экспериментальных данных по углу наклона β' кривой $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_{c_1} = f(\lg c_1)$ в той части, где она переходит в прямую линию к оси $\lg c_1$. Этот метод следует из уравнения Гиббса: $-\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial \ln c} = RT\Gamma$; $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_c$; $d\Delta\sigma = -d\sigma_c$, т.е. $\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial \ln c} = RT\Gamma$. Оба эти метода дали мало отличающиеся результаты. Среднее значение Γ_∞ для разных спиртов на разных границах раздела по первому методу (уравнение Лэнгмюра) получилось равным $6,6 \cdot 10^{-10}$ моль/см², а по второму (уравнение Шишковского) $6,0 \cdot 10^{-10}$ моль/см².

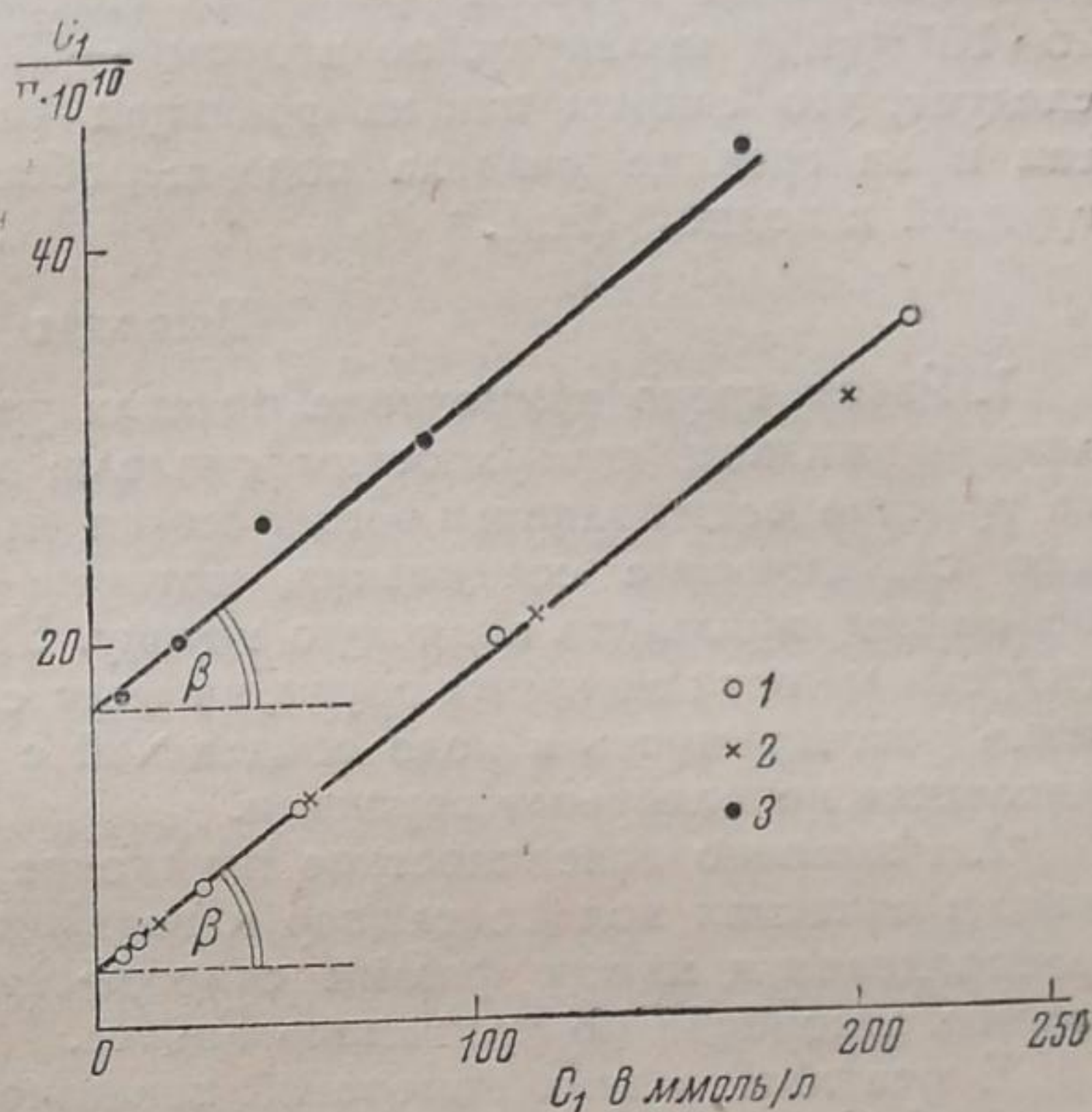


Рис. 3. Графический метод проверки применимости уравнения Лэнгмюра и определения предельной величины адсорбции Γ_∞ для изоамилового спирта. Границы раздела: 1 — вода/пар; 2 — вода/гептан; 3 — вода/нитробензол

По Γ_{∞} можно вычислить также и площадь, занимаемую ориентированной молекулой спирта, т. е. его полярной группой в насыщенном адсорбционном слое $S_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N}$. Уже из параллельности прямых отрезков кривых $\Delta\sigma = f(\lg c_1)$ (рис. 1) и параллельности прямых $z = f(c_1)$ (рис. 3) видно, что предельные величины адсорбции Γ_{∞} , а значит и площади, занимаемые ориентированными молекулами спирта в насыщенном адсорбционном слое S_{∞} , равны для всех спиртов на всех исследованных поверхностях раздела. Подсчет дал: по первому методу $25 \cdot 10^{-16}$ см²/1 молекулу, по второму — $27 \cdot 10^{-16}$ см²/1 молекулу. Отсюда следует, что спирты как на границах раздела вода/пар и вода/гептан, так и на границе раздела вода/нитробензол, ориентируются полярной группой к водной фазе.

Выводы

1. Рассмотрено применение правила уравнивания полярностей к различным жидким поверхностям раздела; высказано предположение, что на границе вода/полярная органическая жидкость адсорбируются те полярные органические соединения, которые содержат в своих молекулах более гидрофильную полярную группу. Указано, что, повидимому, мерой гидрофильности активных групп, наряду с энергией адгезии, может служить растворимость в воде соединений с различными полярными и одинаковыми неполярными группами.

2. Измерено поверхностное натяжение на границах раздела, возможных в системах вода/гептан/пар и вода/нитробензол/пар при равновесном распределении между фазами спиртов-гомологов, и вычислены их изотермы адсорбции по уравнению Гиббса.

В результате этих измерений показано, что:

3. Спирты поверхностно-активны на границах раздела вода/пар, нитробензол/пар, вода/гептан, вода/нитробензол и, в соответствии с малой величиной своего поверхностного натяжения, неактивны на границе раздела гептан/пар.

4. Поверхностная активность спиртов на границах раздела вода/пар и вода/гептан больше, чем на границе раздела вода/нитробензол, в соответствии с меньшей величиной междуфазного поверхностного натяжения на этой границе.

5. Спирты поверхностно-активны на границе раздела вода/нитробензол; это соответствует большей гидрофильности группы ОН по сравнению с группой NO₂.

6. Спирты дают типичные изотермы адсорбции, подчиняющиеся уравнению Лэнгмюра-Шишковского; молекулярные константы Γ_{∞} и S_{∞} равны для всех спиртов на всех исследованных границах раздела.

Работа выполнена под руководством проф. П. А. Ребиндера.

Москва

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

Поступило в редакцию
10 июля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ребиндер, Z. physik. Chem., 129, 161, 1927; В. Семенченко, Z. physik. Chem., 129, 176, 1927; P. Rehbinder, Z. physik. Chem., 121, 103, 1926.
2. Тэйлор, Физическая химия, II, 1544, М.—Л., 1936.
3. Harkins, Clark, Roberts, J. Am. Chem. Soc., 42, 700, 1920.
4. П. Ребиндер, Biochem. Z., 187, 19, 1927; также Окунев, Biochem. Z., 187, 37, 1927.
5. Журнал экспериментальной биологии и медицины, 4, 939, 1927.
6. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 39, 1848, 1917; Harkins, J. Am. Chem. Soc., 39, 354, 1917.

РАСТВОРИМОСТЬ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ИЗ СМЕСЕЙ С ВОДОРОДОМ И АЗОТОМ В ВОДЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ш. Д. Заалишвили

Растворимость CO_2 в воде под давлением определена только в самое последнее время в работах Зельвенского [1] и Вибе и Гедди [2]. Прежние работы имеют или исторический интерес (исследование Ханикова и Лугинина [3]), или охватывают малый интервал давлений и температур (Вроблевский [4], Хенель [5]), или выполнены весьма неточно (Зандер [6]).

По растворимости CO_2 в воде под давлением из смесей его с другими газами имеются всего лишь две работы — Кричевского, Жаворонкова и Эпельбаума [7] и Зельвенского [8]. Первое исследование выполнено только со смесями CO_2 с водородом при давлениях до 30 кг/см^2 , а второе — со смесями CO_2 с водородом и азотом при давлениях до 300 атм, но при одной только температуре 25°C .

Непосредственный практический интерес представляют данные о растворимости CO_2 из тройных его смесей с водородом и азотом при нескольких температурах.

Этому вопросу и посвящено настоящее исследование.

Летучесть углекислого газа в тройных его смесях с водородом и азотом

Вследствие отсутствия экспериментальных данных $P-V-T$ для смесей углекислый газ-водород-азот, мы для вычисления летучести компонентов смеси воспользовались уравнением состояния Битти-Бриджмена [9].

$$P = \frac{RT(1 - \epsilon_m)}{v^2} (v + B_m) - \frac{A_m}{v^2}, \quad (1)$$

где

$$A_m = A_{0m} \left(1 - \frac{a_m}{v}\right); \quad B_m = B_{0m} \left(1 - \frac{b_m}{v}\right); \quad \epsilon_m = \frac{c_m}{vT^3}.$$

Индекс m указывает, что константы уравнения состояния относятся к газовой смеси.

Как показал Битти [10], константы уравнения (1) для газовой смеси могут быть вычислены по константам уравнения для чистых компонентов, образующих данную смесь:

$$A_{0m} = \left(\sum n_1 \sqrt{A_{01}}\right)^2; \quad a_m = \sum n_1 a_1; \quad B_{0m} = \sum n_1 B_{01}; \quad (2)$$

$$b_m = \sum n_1 b_1; \quad c_m = \sum n_1 c_1.$$

В уравнениях (2) n_1 — молярная доля компонента в газовой смеси.

Для летучестей компонентов газовых смесей, подчиняющихся уравнению состояния Битти-Бриджмена, уравнение имеет следующий вид:

$$RT \ln f_1 = -RT \ln \left(\frac{v}{n_1 RT}\right) + \left(\frac{\partial \beta_m}{\partial n_1}\right)_T \frac{1}{v} + \left(\frac{\partial \gamma_m}{\partial n_1}\right)_T \frac{1}{2v^2} + \left(\frac{\partial \delta_m}{\partial n_1}\right)_T \frac{1}{3v^3}, \quad (3)$$

где

$$\beta_m = RT \sum n_1 B_{01} - \left(\sum n_1 \sqrt{A_{01}}\right)^2 - \frac{R \sum n_1 c_1}{T^2}$$

$$\gamma_m = -RT \sum n_1 B_{01} \sum n_1 b_1 +$$

$$+ \left(\sum n_1 \sqrt{A_{01}} \right)^2 \sum n_1 a_1 - \frac{R \sum n_1 B_{01} \sum n_1 c_1}{T^2}$$

$$\delta_m = \frac{R \sum n_1 B_{01} \sum n_1 b_1 \sum n_1 c_1}{T^2}.$$

При наших вычислениях мы пользовались следующими значениями для констант уравнения Битти-Бриджмена (единицы: давление в атм., объем в л/моль).

Таблица 1

Постоянные Битти-Бриджмена	CO ₂	N ₂	H ₂
R	0,08206	0,08206	0,08206
A ₀	5,0065	1,3445	0,124040
a	0,07132	0,02617	0,05618
B ₀	0,10476	0,05046	0,01750
b	0,07235	-0,00691	-0,01968
C	660 000	42 000	20 000

Таблица 2
Летучесть CO₂

P, атм	Летучесть, атм		
	20° С	35° С	50° С
5	4,8	4,8	4,9
15	13,8	13,9	14,1
20	17,8	18,1	18,4
25	21,6	—	—

Таблица 3

Летучесть CO₂, H₂ и N₂ в смеси при t = 20° С

P, атм	Летучесть, атм		
	Смесь № 1		
	CO ₂ — 34,5%	H ₂ — 37,2%	N ₂ — 28,3%
10,6	3,5	4,0	2,9
20,3	6,5	8,0	5,6
35,8	11	14,5	9,9
49,4	14,2	20,1	13,8
P, атм	Смесь № 2		
	CO ₂ — 22,9% H ₂ — 23,0% N ₂ — 54,1%		
	11,6	2,4	2,7
16,5	3,5	3,9	8,8
38,7	7,7	9,5	20,7
P, атм	Смесь № 3		
	CO ₂ — 21,4% H ₂ — 59,2% N ₂ — 19,4%		
	16,5	3,2	9,7
35,8	7,0	21,9	6,9
49,4	9,4	30,7	9,5

По уравнению (3) мы произвели вычисления летучестей углекислого газа, водорода и азота в их смесях различного состава для трех температур и трех давлений.

Летучесть чистого углекислого газа также была вычислена по уравнению Битти-Бриджмена. Результаты вычислений приведены в табл. 2, 3, 4.

Экспериментальная часть

Примененная нами установка аналогична установке, примененной Кричевским, Жаворонковым и Циклисом [12] для измерения растворимости водорода, окиси углерода и их смесей в метаноле. Для анализа выделившегося из воды газа мы пользовались прибором Теплотехнического института. Содержание углекислого газа в смеси определялось поглощением раствором едкой щелочи. Манометр типа Бурдона был проверен в Палате мер и весов и позволял производить измерение давления с точностью ± 0,2 атм.

Таблица 4

Летучесть CO_2 , H_2 и N_2 в смеси при $t = 35^\circ \text{C}$

P, атм	Летучесть, атм		
	Смесь № 1		
	$\text{CO}_2 - 31,4\%$	$\text{H}_2 - 37,5\%$	$\text{N}_2 - 31,1\%$
10,6	3,2	3,9	3,3
20,3	6,0	7,8	6,3
35,8	10,1	14,2	11,0
49,4	13,5	20,0	15,2
P, атм	Смесь № 2		
	$\text{CO}_2 - 22,9\%$	$\text{H}_2 - 23,0\%$	$\text{N}_2 - 54,1\%$
	16,5	3,5	3,8
35,8	7,3	8,7	19,2
49,4	9,8	12,3	26,6
P, атм	Смесь № 3		
	$\text{CO}_2 - 20,0\%$	$\text{H}_2 - 46\%$	$\text{N}_2 - 34\%$
	16,5	3,0	7,6
35,8	6,6	17,1	12,1
49,4	8,9	24,0	16,7

Воду в автоклаве предварительно насыщали углекислым газом. Давление углекислого газа примерно равнялось его парциальному давлению в газовой смеси. После насыщения воды углекислым газом начинали пропускать при постоянном давлении газовую смесь, делая время от времени анализы выходящего из автоклава газа. Когда состав выходящего газа совпадал с составом входящего в автоклав газа, то это служило критерием наступления равновесия. В наших опытах равновесие наступало спустя 1,5—2 часа после начала пропускания смеси.

Как только достигалось совпадение составов входящего и выходящего газов, мы снижали несколько давление и продолжали пропускать газовую смесь, строго следя за постоянством давления.

Таким образом мы подходили к равновесию со стороны высокого давления. Приближение к равновесию со стороны низкого давления мы сочли возможным в наших опытах опустить, так как исследования Вибе [13] и его сотрудников показали полное совпадение между этими двумя способами.

Пропускание газа при постоянном давлении продолжалось до тех пор пока анализы жидкости не давали постоянного значения. После получения сходящихся результатов (измерения повторялись не менее трех раз) снижали давление в автоклаве и снова повторяли пропускание газа при постоянном, но уже меньшем давлении. После наступления равновесия производились определения растворимости.

В табл. 6, 7 и 8 приведены полученные нами данные о растворимости углекислого газа.

Растворимость выражена в молярных долях.

Для сравнения растворимостей чистого газа в воде и газа в смеси при 20°C мы взяли данные о растворимости из работы Кричевского, Жаворонкова и Эпельбаума, так как данные Зандера являются весьма сомнительными.

Полученные нами данные для растворимости углекислого газа нанесены на график (рис. 1), против летучести.

Рис. 1 показывает, что при всех изученных нами температурах точки, относящиеся к различным смесям, ложатся на одну прямую линию.

Данные для растворимости чистого углекислого газа тоже попадают на общую прямую.

Таким образом в интервале изученных давлений (до 50 атм) равным летучестям углекислого газа соответствуют и равные растворимости, независимо от того, растворяется ли углекислый газ в чистом состоянии или из смеси его с азотом и водородом.

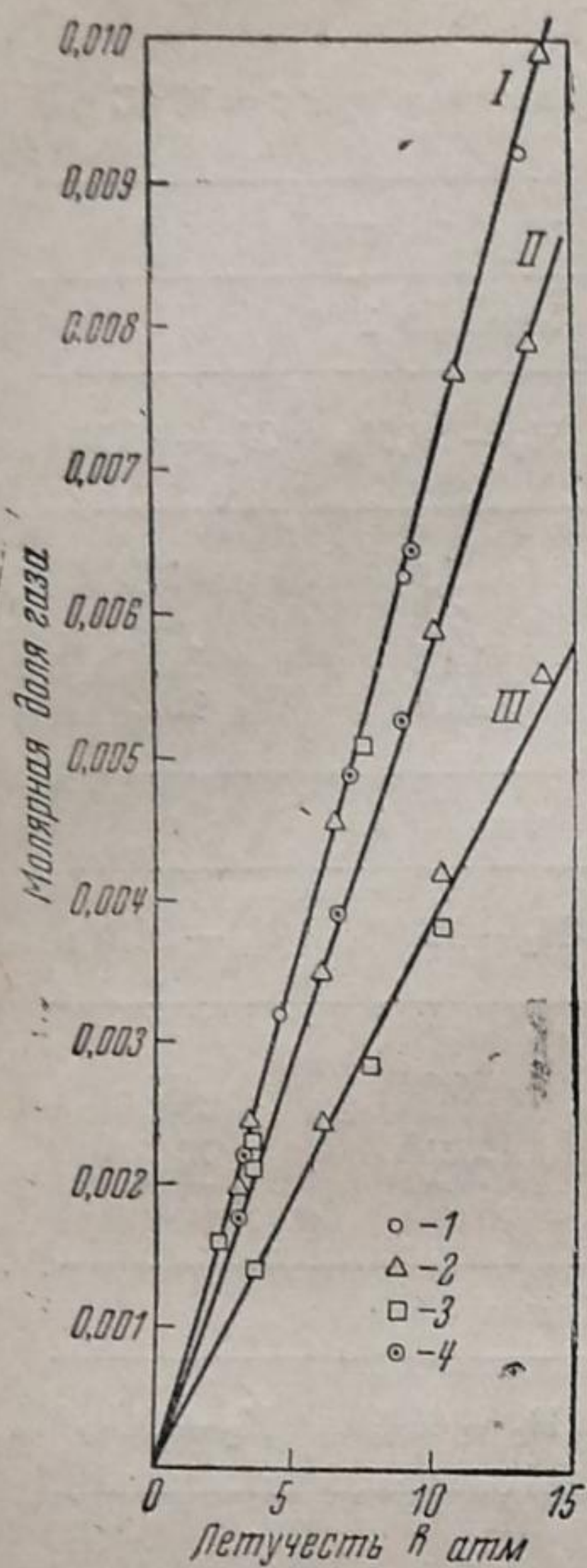


Рис. 1. Растворимость углекислого газа из тройных его смесей с водородом и азотом в воде под давлением.

I — $t = 20^\circ \text{C}$; II — $t = 35^\circ \text{C}$; III — $t = 50^\circ \text{C}$; 1 — чистый газ, 2 — смесь № 1; 3 — смесь № 2, 4 — смесь № 3

Таблица 6

Растворимость углекислого газа в воде при 20°C

Смесь	Летучесть, атм	Молярная доля
№ 1	3,5	0,0 ₂ 245
	6,5	0,0 ₂ 460
	11	0,0 ₂ 770
	14,2	0,0 ₂ 990
№ 2	2,4	0,0 ₂ 159
	3,5	0,0 ₂ 232
	7,7	0,0 ₂ 510
№ 3	3,2	0,0 ₂ 224
	7,0	0,0 ₂ 490
	9,4	0,0 ₂ 646

Таблица 5

Летучесть CO_2 , H_2 и N_2 в смеси при $t = 50^\circ \text{C}$

P, атм	Летучесть, атм		
	Смесь № 1		
	$\text{CO}_2 - 31,4\%$	$\text{H}_2 - 37,5\%$	$\text{N}_2 - 31,1\%$
20,3	6,0	7,8	6,3
35,8	10,3	14,1	11,1
49,4	13,8	19,9	15,3
P, атм	Смесь № 2		
	$\text{CO}_2 - 23,7\%$	$\text{H}_2 - 27,7\%$	$\text{N}_2 - 48,6\%$
	16,5	3,6	4,6
35,8	7,8	10,4	17,3
49,4	10,4	14,7	24,0
P, атм	Смесь № 3		
	$\text{CO}_2 - 20\%$	$\text{H}_2 - 46\%$	$\text{N}_2 - 34\%$
	16,5	3,1	7,6
35,8	6,7	17,1	12,1
45,5	8,4	21,9	15,4

Таблица 7

Растворимость углекислого газа в воде при 35°C

Смесь	Летучесть, атм	Молярная доля
№ 1	3,2	0,0 ₂ 187
	6,0	0,0 ₂ 352
	10,1	0,0 ₂ 592
№ 2	13,5	0,0 ₂ 791
	3,5	0,0 ₂ 211
№ 3	3,0	0,0 ₂ 178
	6,6	0,0 ₂ 391
	8,9	0,0 ₂ 527

Таблица 8

Растворимость углекислого газа в воде при 50°C

Смесь	Летучесть, атм	Молярная доля
№ 1	6,0	0,0 ₂ 245
	10,3	0,0 ₂ 420
	13,8	0,0 ₂ 563
№ 2	3,6	0,0 ₂ 141
	7,8	0,0 ₂ 288
	10,4	0,0 ₂ 384

Выводы

1. Изучена совместная растворимость углекислого газа, водорода и азота в воде при давлениях до 50 атм и температурах 20, 35 и 50° С и разных составах газовой смеси.

2. По уравнению состояния Битти-Бриджмена вычислены летучести углекислого газа, водорода и азота в их смесях при вышеуказанных условиях температуры и давления.

3. Показано, что при равных значениях летучести углекислого газа равна и получаемая одинаковая растворимость в воде, независимо от того, растворяется ли углекислый газ в чистом виде или из различных его смесей с водородом и азотом. Растворимость углекислоты пропорциональна ее летучести.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность проф. И. Р. Кричевскому, под руководством которого выполнена настоящая работа.

Москва
Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Лаборатория технологии
неорганических веществ

Поступило в редакцию
30 декабря 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Зельвенский, Журнал хим. пром. 17—18, 1250, 1937.
2. Wiebe a. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 2, 315, 1939.
3. Хаников, Лугинин, Ann. chim. Phys., 4, 412, 1867.
4. Wroblewski, C. R., 94, 212, 957, 1355, 1882.
5. Hähnel, Zentralbl. F. Min., 25, 1912.
6. Sander, Z. phys. Chem., 78, 5, 513, 1912.
7. Кричевский, Жаворонков и Эпельбаум, Журнал хим. пром., 13, 975, 1936.
8. Зельвенский, Журнал физич. химии, 4, 514, 1939.
9. Jellinek, Lehrbuch der phys. Chemie, 4, 321, 1933.
10. Beattie, Lehrbuch der phys. Chemie, 4, 321, 1933.
11. Wiebe a. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 56, 76, 1934.
12. Кричевский, Жаворонков и Циклис, Журнал хим. пром., 3, 170, 1937.
13. Wiebe a. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 57, 1487, 1935.

РАСТВОРИМОСТЬ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА В ЖИДКОМ АЗОТЕ И ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ

Н. М. Цин

Определена растворимость этилена и пропилена в жидком кислороде и в жидком азоте. Установлено, что растворы этилена и пропилена в жидком кислороде и азоте не являются ни идеальными, ни регулярными растворами.

Известно, что причиной взрывов воздухо-разделительных аппаратов является накопление ацетилена в конденсаторах. Наличие в воздухе других углеводородов может также явиться источником взрыва. Изыскание способа удаления углеводородов требует знания свойств систем жидкий кислород — углеводороды в области температур, имеющих место в воздухо-разделительных аппаратах.

В настоящей работе изучены системы: твердый этилен — жидкий кислород и твердый этилен — жидкий азот в температурном интервале $67-101^{\circ}\text{K}$ и системы: твердый пропилен — жидкий кислород и твердый пропилен — жидкий азот в температурном интервале $67-86,5^{\circ}\text{K}$.

При измерениях был применен один из классических методов определения растворимости твердых веществ в жидкостях, а именно — аналитический метод, согласно классификации А. И. Шатенштейна [1].

Методика эксперимента

Схема прибора изображена на рис. 1. Прибор в основном состоит из трех медных камер: камеры равновесия 1, камеры 2, где помещен фильтр, и камеры 3, являющейся сборником фильтрата. Все выводы из камер сделаны из нейзильбера во избежание подвода тепла. Объем камеры равновесия 12 см^3 , объем сборника такой же.

Камера равновесия снабжена мешалкой 4. Мешалкой служит пластинка с отверстиями, к которой припаян нейзильберовый стержень со стальным наконечником. Стержень с пластинкой втягивается соленоидом 6, надетым на трубку 5, и снова падает, когда ток в соленоиде прерывается. Нейзильберовая трубка 7 с отверстием 8 предназначена для наливания жидкости в камеру равновесия. Тройник с вентилем 9 служит для ввода газа. Вентиль 11 соединяет камеру равновесия с камерой фильтра. В камере фильтра зажат в свинцовые прокладки фильтр Шотта № 4. Вентиль 12, соединяет камеру фильтра со сборником. В дно сборника впаяна трубка 15; по этой трубке через вентиль 22 из прибора выводится фильтрат.

Трубки 5, 7, 14 и 15, а также вентили 11 и 12, проходят через герметическую медную крышку 16 сосуда Дьюара и припаяны к ней. Для залива жидкости в сосуд Дьюара в крышку впаяна трубка 17. Тройник 19, снабженный мановакуумметром, соединяется с масляным насосом через вентиль 23. Через крышку 16 входит металлическая часть тензионного термометра — нейзильберовая трубка с медным цилиндром на конце. Второй конец нейзильберовой трубки соединен с ртутным манометром 21 с помощью пипетона. Вакуумные краны 24 и 25 необходимы для эвакуирования и наполнения термометров.

Ход эксперимента. Камера фильтра и сборник эвакуируются через вентиль 9 при открытом вентиле 12 и закрытом вентиле 11. Затем вентиль 12 закрывается. Прибор погружается в охлаждающую жидкость, и в камеру равновесия через трубку 7 вливается растворитель, после чего отверстие 8 закрывается навинчивающейся крышкой. Температура в камере равновесия поддерживается на $5-10^{\circ}$ выше температуры опыта. Через вентиль 9 в камеру равновесия поступает этилен. Во время насыщения непрерывно работает мешалка. При изучении растворимости пропилена¹ насыщение раство-

¹ Пропилен был приготовлен в лаборатории чистых газов ОСГО, по методу Ипатьева, дегидратацией пропилового спирта с последующей конденсацией и трехкратной дестилляцией.

рителя проводилось при температуре выше точки плавления пропилена, путем взбалтывания двух жидкостей.

По окончании насыщения, регулировкой давления валитой в сосуд Дьюара жидкости ей придавалась желаемая температура. Ошибки, обусловленные колебанием температуры ванны, не превышают 1,00% от определяемой величины растворимости. Описанный способ насыщения, при котором часть растворенного вещества выпадает из раствора при охлаждении, имеет преимущество перед способом взбалтывания твердого осадка с растворителем, заключающееся в быстроте полного установления равновесия. Экспериментальная проверка показала, что при растворении осадка равновесие устанавливается через 4—5 часов. В случае же выпадения растворимого вещества при понижении температуры равновесное состояние наступает в момент установления температуры.

Непрерывная работа мешалки устраняет опасность образования пересыщенных растворов. С целью полного установления температурного равновесия раствор с осадком выдерживался при заданной температуре в течение 1—2 часов. Опыты проводились с кислородной, азотной и метановой ваннами. В зависимости от измеряемой температуры тензионный термометр наполнялся чистыми кислородом, азотом и метаном. Чистые газы готовились по методу Н. С. Руденко [2].

За приготовлением насыщенного раствора следует фильтрование. Фильтрование происходит при открытых вентилях 11 и 12. Для быстроты фильтрования между камерами 1 и 3 создается разность давлений, равная приблизительно 1 атм. Продолжительность фильтрования не превышает одной минуты. Таким образом равновесие не нарушается. Выравнивание давлений в камере равновесия и сборнике (давление в камерах измеряют мановакуумметры 13 и 10) наступает в тот момент, когда вся жидкость переходит в сборник фильтрата. По окончании фильтрования фильтр с осадком разобщается от сборника закрытием вентиля 12. Газ, образующийся по мере испарения отфильтрованного осадка, выходит наружу через отверстие 8. Сосуд Дьюара с охлаждающей жидкостью постепенно опускается, пока в камере-сборнике за счет испарения раствора не создается давление, равное приблизительно

0,5 атм. Под действием этого давления фильтрат вытекает через трубку 15 в газгольдер. В трубке 15 и частично в газгольдере происходит полное испарение фильтрата.

В полученном от испарения фильтрата газе определялось содержание этилена или пропилена бромированием по методу Габера. Точность анализа составляла $\pm 0,5\%$ от определяемой величины.

Результаты исследования

Полученные результаты сведены в табл. 1.

На рис. 2 представлены кривые зависимости растворимости этилена и пропилена от температуры в форме: $\lg N = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

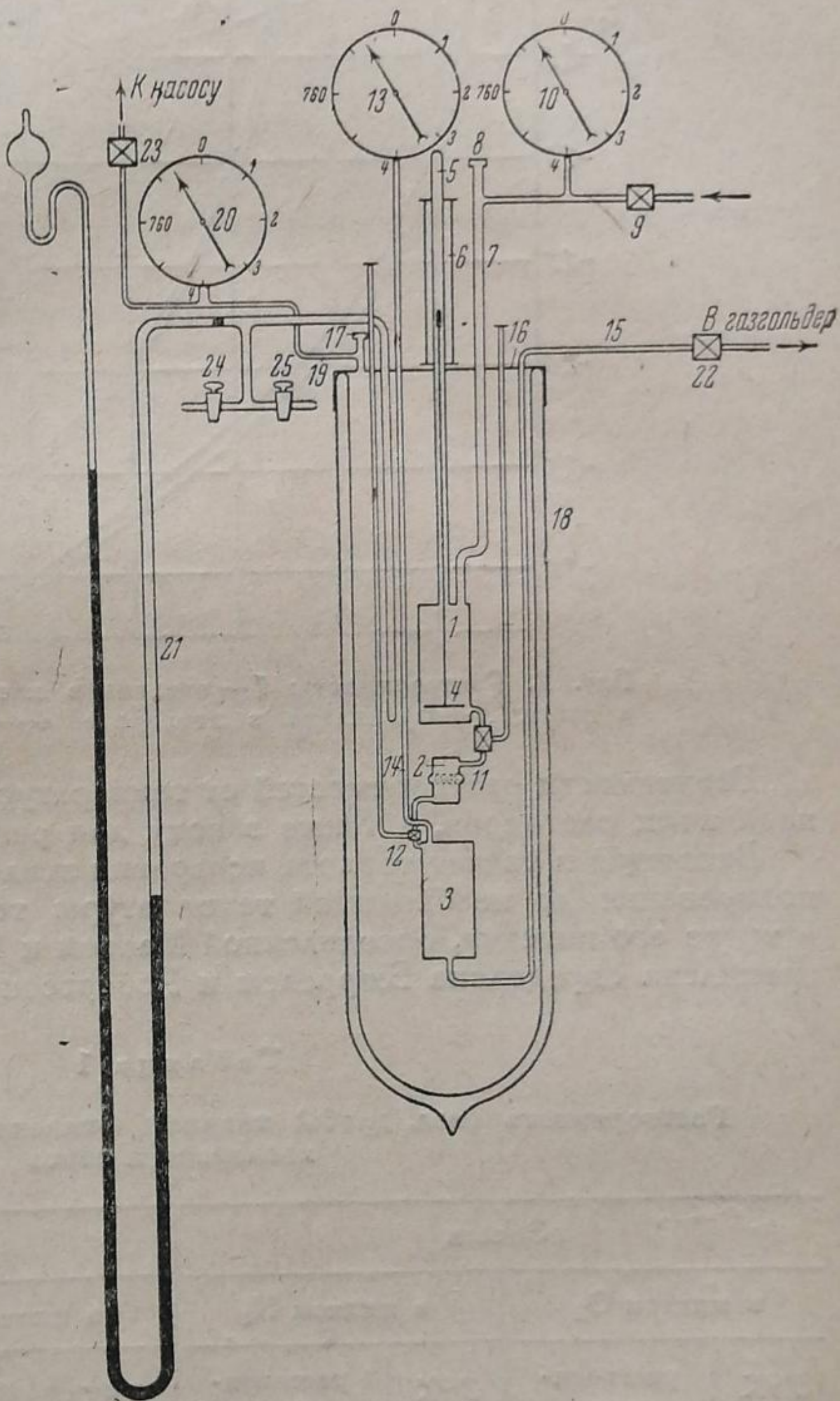


Рис. 1

Прямые линии на рис. 2 соответствуют идеальным растворимостям этилена и пропилена, рассчитанным по Гильдебрандту [3].

Входящая в расчет теплота плавления этилена определена М. З. Руэманом и А. И. Лихтером [4]. Теплота плавления пропилена взята из таблиц Ландольта [5]. Следует заметить, что теплоты плавления этилена и пропилена равны.

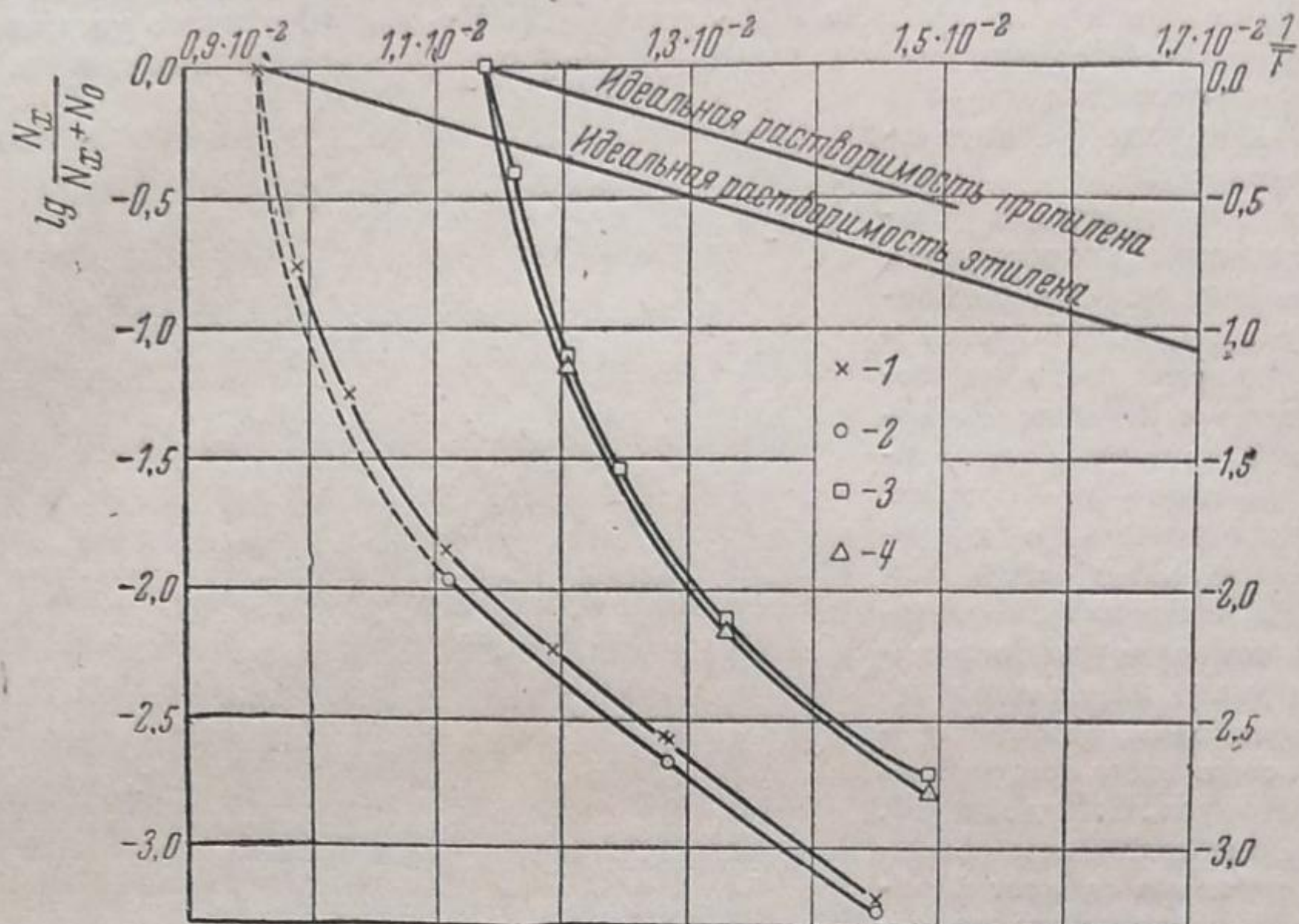


Рис. 2. Растворимость: 1—этилена в кислороде; 2—этилена в азоте; 3—пропилена в кислороде; 4—пропилена в азоте

Зависимости растворимостей от температуры не соответствуют закону идеальных растворов, а также закону для регулярных растворов [3].

Входящая в расчет теплота испарения этилена получена путем экстраполяции до необходимой температуры теплоты испарения этилена в точке его кипения, определенной Маасом и Райтом. Теплота испарения пропилена определена Бюррелем и Робертсоном.

Таблица 1

Растворимость (мол. дробь) твердого этилена и пропилена в жидком кислороде и азоте

Этилен				Пропилен			
в жидком O ₂		в жидком N ₂		в жидком O ₂		в жидком N ₂	
T°K	раствори- мость	T°K	раствори- мость	T°K	раствори- мость	T°K	раствори- мость
101,0	0,1743	90,1	$1,1 \cdot 10^{-2}$	86,5	$38,5 \cdot 10^{-2}$	83,0	$7,2 \cdot 10^{-2}$
97,0	$5,74 \cdot 10^{-2}$	77,7	$2,24 \cdot 10^{-3}$	83,0	$7,93 \cdot 10^{-2}$	75,0	$7,0 \cdot 10^{-3}$
90,1	$1,42 \cdot 10^{-2}$	69,0	$5,38 \cdot 10^{-4}$	80,6	$2,82 \cdot 10^{-2}$	67,0	$1,7 \cdot 10^{-3}$
77,7	$2,70 \cdot 10^{-3}$			75,0	$7,71 \cdot 10^{-3}$		
69,0	$6,50 \cdot 10^{-4}$			67,0	$2,02 \cdot 10^{-3}$		

Гильдебрандт предполагает, что зависимость растворимости от температуры может соответствовать закону регулярных растворов в том случае, когда молекулы растворителей и растворимого вещества неполярны. Хотя молекулы кислорода, азота, этилена и пропилена неполярны [6], однако, наблюдаемая растворимость этилена при температуре 90° K

равна $1,4 \cdot 10^{-2}$, тогда как рассчитанная по формуле для регулярных растворов равна $9,5 \cdot 10^{-2}$; наблюдаемая величина растворимости пропилена при $T = 83^\circ \text{K}$ равна $7,9 \cdot 10^{-2}$, рассчитанная же по закону регулярных растворов равна $14,5 \cdot 10^{-2}$.

Харьков
Опытная станция глубокого
охлаждения

Поступило в редакцию
26 ноября 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шатенштейн, Сжиженные газы как растворители, ОНТИ, 1934.
2. Н. С. Руденко, Журнал физич. химии, **12**, 668, 1938.
3. Г. Гильдебрандт, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ — НКТП, 1938.
4. M. Ruheman, A. Lichter, Phys. Z. Sowietunion, **6**, 139, 1934.
5. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.
6. П. Дебай и Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ — НКТП, 1936.

РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТИЛЕНА И УГЛЕКИСЛОТЫ В ЖИДКОМ АЗОТЕ И ЖИДКОМ КИСЛОРОДЕ

М. Ф. Федорова

Известно, что при получении кислорода и азота ректификацией жидкого воздуха как в жидком воздухе, так и в жидком кислороде присутствуют в виде примесей ацетилен и углекислота, которые могут выпадать в твердом виде. Углекислота, накапливаясь в аппаратах, нарушает режим работы и вызывает остановки аппаратов. Работами Полицера [1] доказано, что присутствие твердых частиц ацетилена в кислородных растворах является причиной взрывов. Для изучения процесса накопления ацетилена и углекислоты в аппаратах необходимы данные о растворимости их в азоте и кислороде. Настоящее исследование предпринято с целью изучения растворимости твердых ацетилена и углекислоты в азоте и кислороде в интервале температур $98-65^{\circ}\text{K}$, т. е. при температурах, господствующих в разделительной колонне во время технологического процесса.

Растворимость ацетилена и углекислоты в кислородо-азотных смесях в интервале $90-77^{\circ}\text{K}$ исследовалась Ишкиным и Бурбо [2]. Кроме того, имеются данные о растворимости в жидком кислороде других газов, превращенных в твердое состояние. Инглис [3] изучал растворимость твердого аргона в жидком кислороде при $T=82^{\circ}\text{K}$. Штаккельберг [4] определял растворимость криптона и ксенона в жидком кислороде по разности упругости пара над насыщенным раствором (со взвешенными частицами) и над чистым жидким кислородом в интервале $70-90^{\circ}\text{K}$.

Метод Штаккельберга непригоден для изучения растворимости ацетилена в жидких азоте и кислороде, так как при температуре кипения жидкого кислорода упругость твердого ацетилена порядка 10^{-6} мм, и мало вероятно, что упругость пара ацетилена над раствором будет отлагаться в сторону увеличения. Классический аналитический метод, использованный многими авторами [5] при исследовании растворимости солей, дает возможность получить надежные результаты.

Методика

Метод сводится к получению при постоянной температуре насыщенных растворов в контакте с твердой фазой, отделению твердой фазы от насыщенного раствора фильтрованием и анализу раствора.

Остановимся на вопросе о фильтре.

Фильтр из органического вещества нельзя было применять при работе с жидким O_2 из-за опасности взрыва. Кроме того, фильтр не должен адсорбировать растворенное вещество. Поэтому в данном исследовании в качестве фильтра использован стеклянный мелкопористый фильтр Шотта № 4.

Прибор для изучения растворимости (рис. 1) состоит из двух камер емкостью 300 см^3 каждая: камеры равновесия *B* и приемника фильтрата *A*. Камеры изготовлены из листовой меди и вылужены изнутри. Фильтр Шотта № 4 вмонтирован в медный цилиндр, помещенный между камерами.

Монтаж фильтра производился следующим образом: фильтр Шотта вкладывался между двумя плоскими свинцовыми пластинками, диаметр которых был несколько больше диаметра фильтра, после чего края обеих пластинок заклепывались. Затем фильтр, заклепанный в свинцовые пластинки, вдавливался в медный цилиндр. Свинцовые диски

с обеих сторон вырезались, причем освобождалась рабочая часть фильтра. Образовавшийся бортик запаивался сплавом Вуда. Такой монтаж полностью предупреждал возможный прокок твердых частиц раствора между фильтром и стенкой прибора.

Фильтр отключается от камеры равновесия и приемника двумя вентилями 1 и 2. Штоки вентиляей, сделанные из малотеплопроводного нейзильбера, удлинены, сальники выведены за пределы сосуда Дьюара и смонтированы на его капке; иглы вентиляей — стальные. В камере равновесия и в приемнике имеются смотровые стекла для контроля уровня жидкости. Середина каждой пары смотровых стекол соответствует определенному объему жидкости. Манометры *C* и *D* указывают давление в камерах. Через выводную трубку *E* газ поступает на анализ. Для продувки приемника газом из баллона служит опущенная до его дна трубка *F*. Весь прибор помещен в дьюаровский сосуд с просветом, установленным против смотровых стекол и освещаемым. Прибор представляет одно целое с капкой сосуда Дьюара, герметизированной при помощи резиновой манжеты.

Через отверстие в капке сосуд Дьюара наполняется сжиженным газом (для 98° К применялась метановая фракция, для 90,7° К — жидкий кислород, для 79,4° К — жидкий азот), служащим термостатной жидкостью. Понижение температуры этой жидкости, в случае необходимости, достигается с помощью откачки ее пара насосом. Постоянство температуры осуществляется следующим образом: достигнув откачкой пара нужной низкой температуры, закрывают кран 3, регулируя работу насоса, держат уровни масла в обоих коленах дифференциального манометра *M* одинаковыми. Тем самым в сосуде Дьюара поддерживается постоянное давление, равное давлению в сосуде *K*. Температура измеряется при помощи термометра упругости паров. Газом для термометра служит, в зависимости от интервала температур, метан или кислород¹.

Ацетилен готовился лабораторией чистых газов ОСГО из карбида кальция и очищался хлорноватистокислым натром от H_2S и серной кислотой от аммиака. Продажная углекислота очищалась вымораживанием.

Опыт велся следующим образом: открывались вентили 1 и 2, и фильтр продувался из баллона через трубку, благодаря чему он освобождался от газа, оставшегося от предыдущего опыта. Затем, закрыв камеру равновесия, эвакуировали всю остальную часть прибора через *E*, при этом улетучивались следы влаги, которые иначе закупорили бы поры фильтра, замерзнув при низкой температуре. По окончании откачки под прибор

¹ Газы для термометра готовились лабораторией чистых газов ОСГО, кислород — из $KMnO_4$ с последующей тройной дистилляцией, метан — из CH_3COONa с дальнейшей многократной дистилляцией [6]. Кривые давление — температура строились по литературным данным [7].

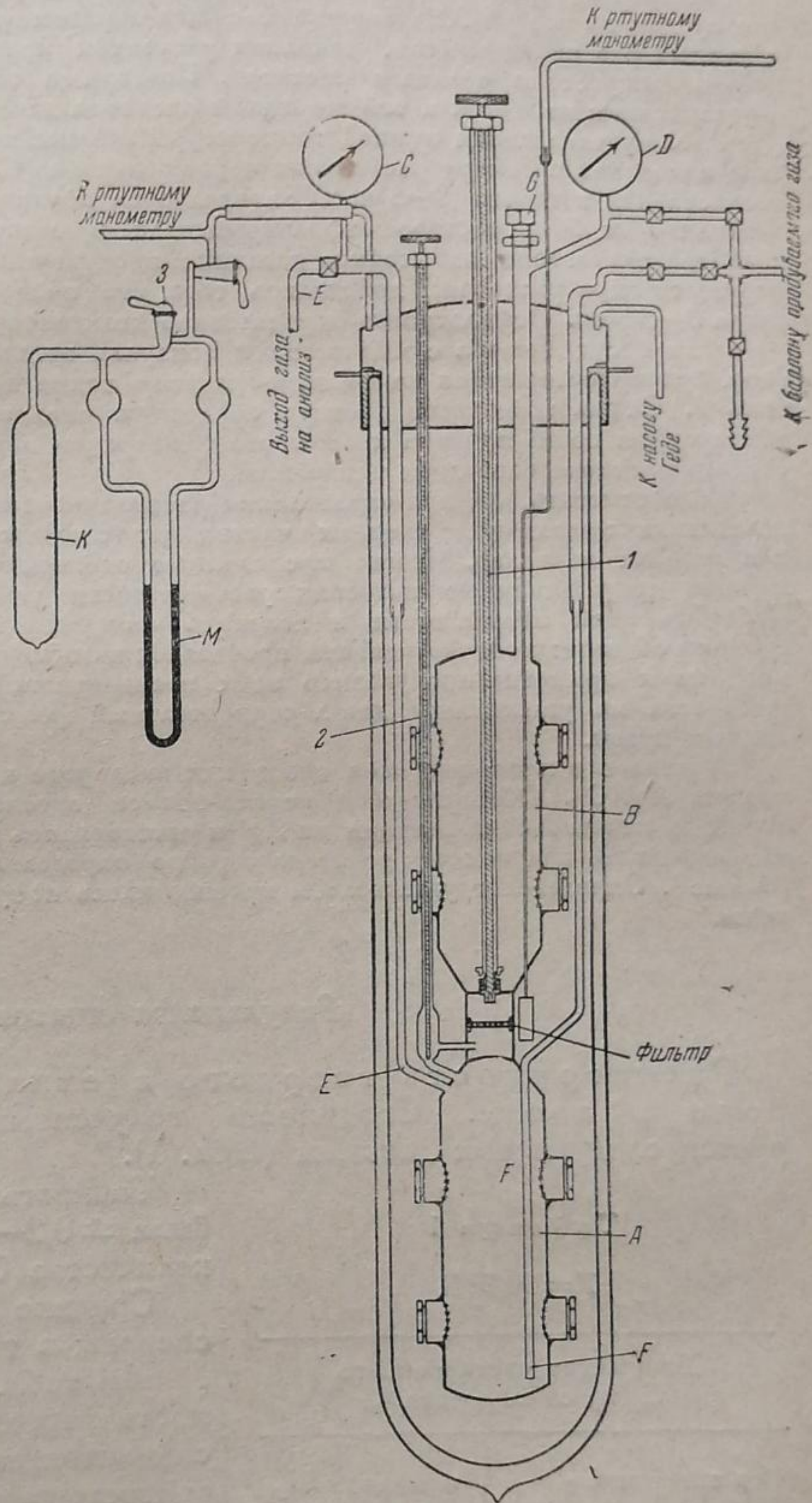


Рис. 1

подводился сосуд Дьюара, который наполнялся жидким метаном, азотом или кислородом.

Приготовление насыщенных растворов велось следующим образом.

Приблизительно определив предварительным опытом растворимость ацетилена и углекислоты, пропускали исследуемый газ через слой жидкого кислорода или азота, налитого в дьюаровский сосуд емкостью 5—10 л, до появления твердого осадка.

Быстрое испарение азота во время насыщения предохраняло его от загрязнения кислородом из воздуха. Насыщенный таким образом раствор оставляли на 3—5 суток и каждый раз перед опытом, наполняя раствором прозрачный сосуд Дьюара, убеждались в присутствии осадка в растворе. Повторные определения количеств ацетилена и углекислоты из одной и той же пробы раствора давали сходящиеся результаты.

После установления нужной температуры заранее приготовленный насыщенный раствор подавался в камеру равновесия через отверстие *G*. Дождавшись равновесия, время установления которого (3—5 час.) определялось предварительными опытами, открывали вентили 1 и 2 и раствор отфильтровывали в эвакуированный приемник. Создавая в камере равновесия избыточное давление продувочного газа (на 0,25—1 атм больше упругости пара раствора), добивались того, что продолжительность фильтрации составляла 3—5 мин. Отфильтровав определенное количество жидкости, закрывали вентиль 2, опускали сосуд Дьюара с жидкостью и испаряли оставшийся в камере равновесия раствор, причем оставшийся на фильтре раствор также испарялся через незакрытый вентиль 1. Отфильтрованный раствор брался на анализ через трубку *E*. Однородность температуры всего прибора и быстрота фильтрации исключали возможность изменения состава раствора благодаря испарению.

Надо отметить, что при определении растворимости углекислоты возможны ошибки вследствие прилипания твердых частиц углекислоты на стенках прибора, трубок и в изгибах вентилях. Многие проделанные эксперименты давали невоспроизводимые и явно преувеличенные значения растворимости углекислоты в азоте и кислороде. Избежать этой погрешности и получить воспроизводимые результаты удалось следующим образом: продувочный газ проверялся на присутствие углекислоты; затем трубопроводы и приемник продувались этим проверенным газом и, когда анализ отходящего газа на углекислоту давал отрицательный результат, проводили опыт вышеописанным путем.

Ацетилен в испаряющемся азоте или кислороде поглощался 3% аммиачным раствором AgNO_3 . Образующееся нерастворимое ацетиленистое серебро промывалось водой до исчезновения реакции на Ag^+ и растворялось в концентрированной HNO_3 при нагревании. В полученном растворе серебро определялось титрованием NH_4CNS , как обычно¹. Определение углекислоты производилось посредством титрованной баритовой воды.

Результаты опытов

Растворимость твердого ацетилена в жидких кислороде и азоте. Сходимость полученных результатов иллюстрируется следующими данными (табл. 1).

Таблица 1

$T = 90,7^\circ \text{K}$

Количество растворенного C_2H_2 , см ³ /л раствора	
в жидком O_2	в жидком N_2
6,10	9,79
6,00	9,34
5,8	9,67
5,90	9,56
Среднее 5,91	9,59

Точность поддержания температуры была $\pm 0,2—0,3^\circ$, точность определения количества $\text{C}_2\text{H}_2 \pm 0,2 \text{ см}^3$.

Средние результаты по всем опытам сведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что растворимость ацетилена резко понижается с понижением температуры, причем при соответствующих одинаковых температурах растворимость в азоте больше, чем в кислороде.

На рис. 2 представлены кривые $\lg N = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для растворимости твердого ацетилена в жидком азоте (крестики) и жидком кислороде (кружки).

Растворимость твердой углекислоты в жидких азоте

¹ Анализы на ацетилен проделаны инженером Химлаборатории О. Ф. Мощеной.

и кислороде. Полученные результаты (усредненные) сведены в табл. 3.

Таблица 2

T °K	Растворимость C ₂ H ₂ в жидком O ₂		T °K	Растворимость C ₂ H ₂ в жидком N ₂	
	см ³ C ₂ H ₂ /л раствора	в мол. долях N (·10 ⁶)		см ³ C ₂ H ₂ /л раствора	в мол. долях N (·10 ⁶)
98,0	9,5	10,85	95,0	14,0	19,95
97,0	8,8	10,07	90,7	9,59	13,6
90,7	5,91	6,76	79,4	1,91	2,72
78,9	1,78	2,04	68,5	0,67	0,955
68,5	0,69	0,794	65,0	0,56	0,791
66,0	0,60	0,692			
65,1	0,56	0,641			

Таблица 3

T °K	Растворимость твердой CO ₂ в жидком O ₂		Растворимость твердой CO ₂ в жидком N ₂	
	см ³ газа/л раствора	в мол. долях N (·10 ⁶)	см ³ газа/л раствора	в мол. долях N (·10 ⁶)
98	4,9	5,61	5,1	7,26
90	3,69	4,23	3,75	5,34
78,4	2,54	2,91	2,44	3,47
74,0	2,05	2,35	—	—
67,0	1,55	1,77	1,55	2,21

На рис. 3 представлены кривые $\lg N = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для растворимости твердой CO₂ в жидком азоте (крестики) и жидком кислороде (кружки).

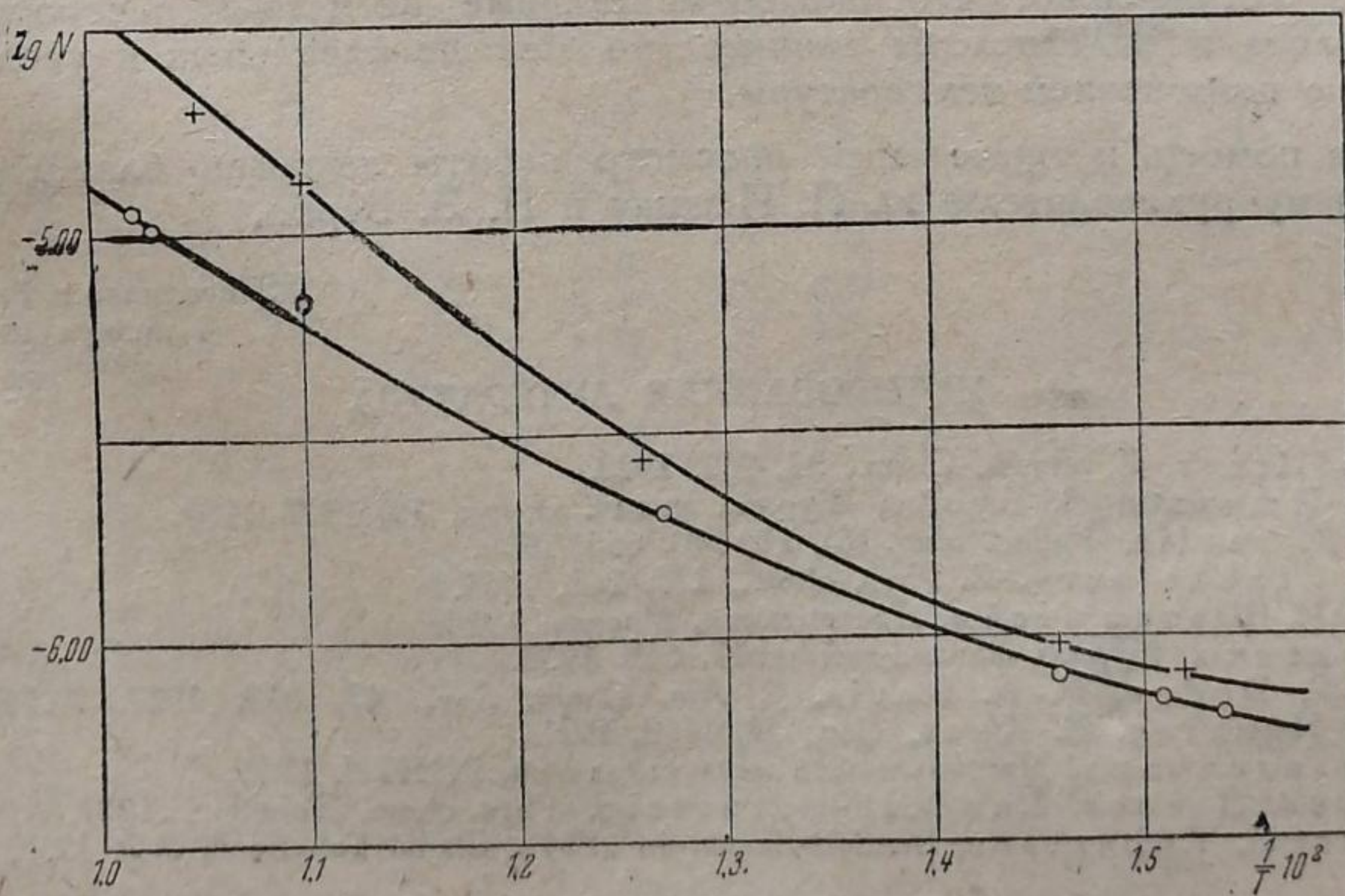


Рис. 2

Для углекислоты также наблюдается увеличение растворимости с увеличением температуры.

Для сравнения с экспериментальными значениями в табл. 4 представлены идеальные значения растворимости, вычисленные по уравнению Шредера [8].

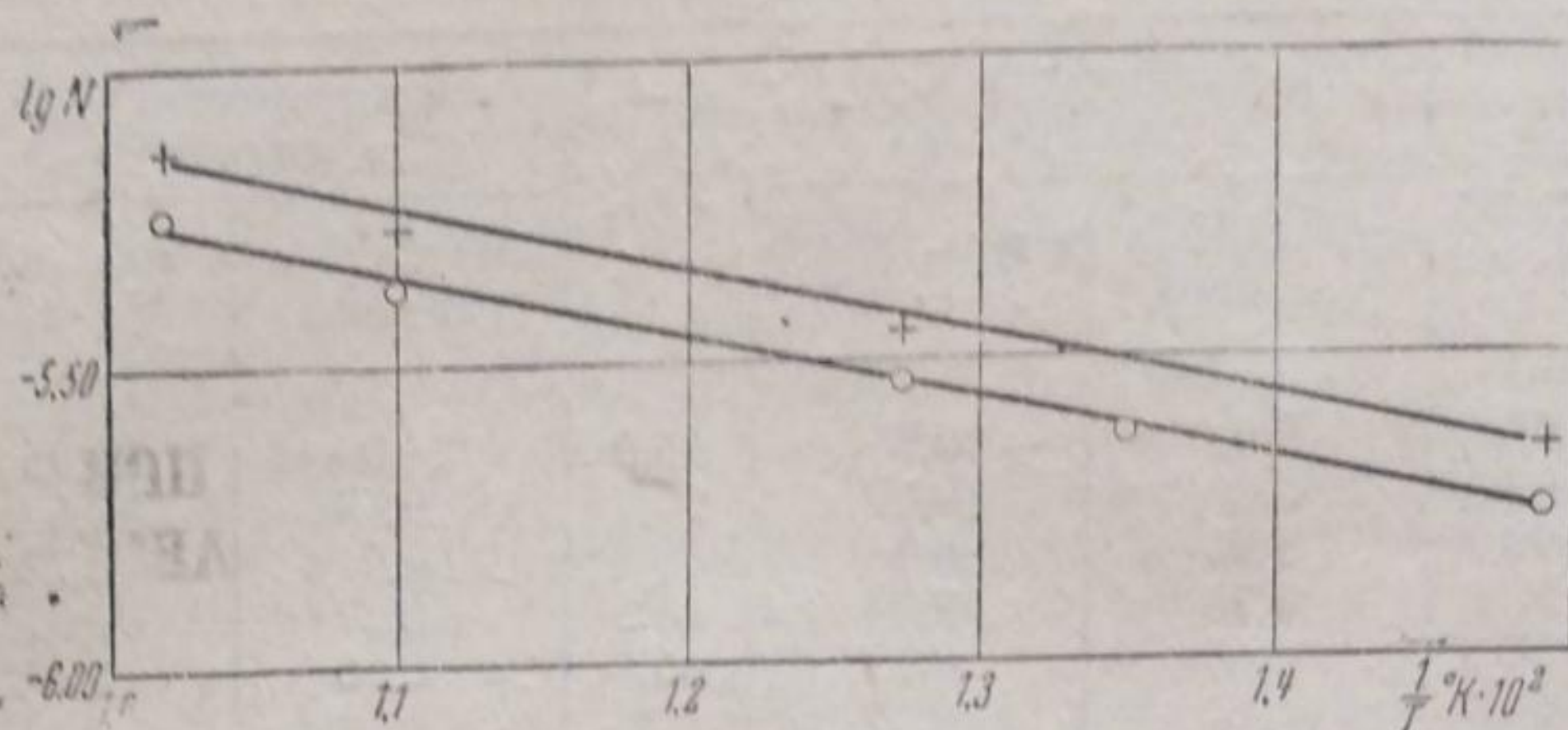


Рис. 3

Таблица 4

T°K	Идеальная растворимость в молярных долях	
	ацетилен	углекислота
90,0	0,0236	0,001446
78,4	—	0,000282
74,0	0,00650	0,000132
67,0	—	0,000355

Значение растворимости CO₂ рассчитано по формуле Шредера

$$\lg \frac{1}{N} = \frac{H(T_m - T)}{4,575T \cdot T_m},$$

где H — теплота плавления и T_m — температура плавления.

Очевидно, что экспериментальные значения растворимости ацетилена и углекислоты значительно меньше идеальных¹.

Выводы

Определена растворимость твердых ацетилена и углекислоты в жидких кислороде и азоте в интервале температур 97—65°K (95—65°K для CO₂). Установлено, что экспериментальные величины растворимости ацетилена и углекислоты значительно меньше идеальных и увеличиваются с повышением температуры.

За помощь и тщательный просмотр работы выражаю благодарность научному руководителю И. П. Ишкину и П. З. Бурбо.

Поступило в редакцию
7 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Pollitzer, Z. angew. Chem., **36**, 262, 1923.
2. И. Ишкин и П. Бурбо, Журнал физич. химии, **13**, 1337, 1939.
3. J. K. Inglis, Philos. Mag. (6), **11**, 640, 656, 1906.
4. M. Stackelberg, Z. Phys. chem., **170**, 262, 1934.
5. А. И. Шатенштейн, Диссертация, Москва, 1936.
6. Руденко, Журнал физич. химии, **12**, 668, 1938.
7. V. F. Dodge, H. N. Davis, J. Am. Chem. Soc., **49**, 610, 1927; A. Stock, F. Henning, E. Kuss, Ber., **54**, 1119, 1921.
8. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, 1938.
9. Mass, Barnes, Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 1937.
10. Burell, Robertson, Landolt-Börnstein „Phys. Chem. Tabellen“, **В 2**, 1358, 1923.

¹ Значение теплоты плавления для углекислоты ($H = 1,99$ Кал/моль) взято из работы Мааса и Барнеса [9]. Теплота плавления ацетилена вычислена по теплотам испарения и сублимации, которые определены графически из данных Бюрреля и Робертсона [10] для упругости паров ацетилена.

РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

III. РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖИДКОМ МЕТАНЕ

В. Г. Фастовский и М. Г. Гоникберг

Данные о растворимости водорода в жидком метане имеют, помимо термодинамического интереса, значение для ряда практических задач, в частности, при разделении коксового газа методом глубокого охлаждения.

Данные о равновесии в бинарной системе $H_2 - CH_4$ немногочисленны. Следует упомянуть работу Фриса и Вершойля [1], определивших растворимость водорода в жидком метане при $90,63^\circ K$ и давлениях до 225 атм, и работу Штеккеля и Цин [2] для изотермы $107,7^\circ K$ до 90 атм.

В настоящей работе расширен температурный диапазон ($90,3 - 127,0^\circ K$), а также интервал давлений (до 130—230 атм).

Таблица 1

Система водород—метан

P кг/см ²	Мол. % H_2 (жидкая фаза)	Мол. % H_2 (газовая фаза)	P кг/см ²	Мол. % H_2 (жидкая фаза)	Мол. % H_2 (газовая фаза)
$90,3^\circ K$			$110,0^\circ K$		
49	2,4	96,8	66	5,8	93,6
76	3,6	97,5	78	6,4	—
102	5,0	96,9	90	7,7	94,2
139	6,4	—	97	8,5	93,6
164	8,1	96,8	103	8,7	91,9
171	8,2	96,4	138	11,1	91,2
206	—	94,8	141	11,9	92,0
221	9,7	94,4	187	15,6	91,0
$103,1^\circ K$			$122,0^\circ K$		
39	2,2	94,7	36	3,2	86,9
77	4,0	96,4	77	6,3	92,5
104	5,1	96,1	96	9,2	91,1
111	5,2	—	112	9,9	89,8
146	7,5	95,8	140	11,6	88,8
175	10,5	95,7	187	16,2	87,7
234	13,8	94,2			
$110,0^\circ K$			$127,0^\circ K$		
			37	3,8	85,5
32	3,3	92,6	62	6,7	87,4
49	4,2	92,7	85	9,3	89,3
			131	14,3	86,9

10*

Экспериментальная часть

Определение растворимости водорода в жидком метане производилось в ранее описанной [3] установке, основанной на принципе циркуляции газа через жидкую фазу. Водород получался электролитическим путем, а затем пропускался через печь с раскаленной медью для удаления примесей O_2 . Метан был получен путем ректификации азотно-метановой смеси и последующим частичным испарением жидкой фазы для удаления остаточных примесей азота. Анализ производился на двух газовых весах системы Штима и Реттера. Точность анализа $0,1-0,2\%$ H_2 . Температуры $90,3-127^\circ K$ были получены с помощью жидкого кислорода высокой чистоты ($99,8-99,9\%$ O_2); для этой цели криостат был предварительно испытан на давление 30 атм. Надо отметить, что температура с повышением давления в криостате устанавливается крайне медленно. Чтобы ускорить установление постоянной температуры, необходимо подавать давление в криостате значительно выше величины, соответствующей упругости паров жидкого кислорода для заданной температуры, а затем постепенно снижать давление до требуемой величины. Температура в камере равновесия поддерживалась постоянной в пределах $0,1-0,15^\circ$.

Результаты определений представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что в изученном интервале температур растворимость водорода в жидком метане возрастает с повышением температуры.

Обсуждение результатов

Сравнение полученных нами данных при $90,3^\circ K$ с соответствующими данными Фриса и Вершойля показывает удовлетворительную сходимость при меньшей разбросанности точек.

Нами был произведен для изотерм $90,3$, $110,0$ и $127,0^\circ$ расчет полученных данных по уравнению Кричевского для разбавленных растворов

$$\lg \frac{f_2}{N_2} = \lg K + \frac{\bar{v}_2}{2,303 RT} (P - p_1^\circ), \quad (1)$$

где f_2 , N_2 , \bar{v}_2 — летучесть, молярная доля и парциальный молярный объем растворенного газа; p_1° — давление насыщенного пара растворителя; P — общее давление; K — коэффициент Генри.

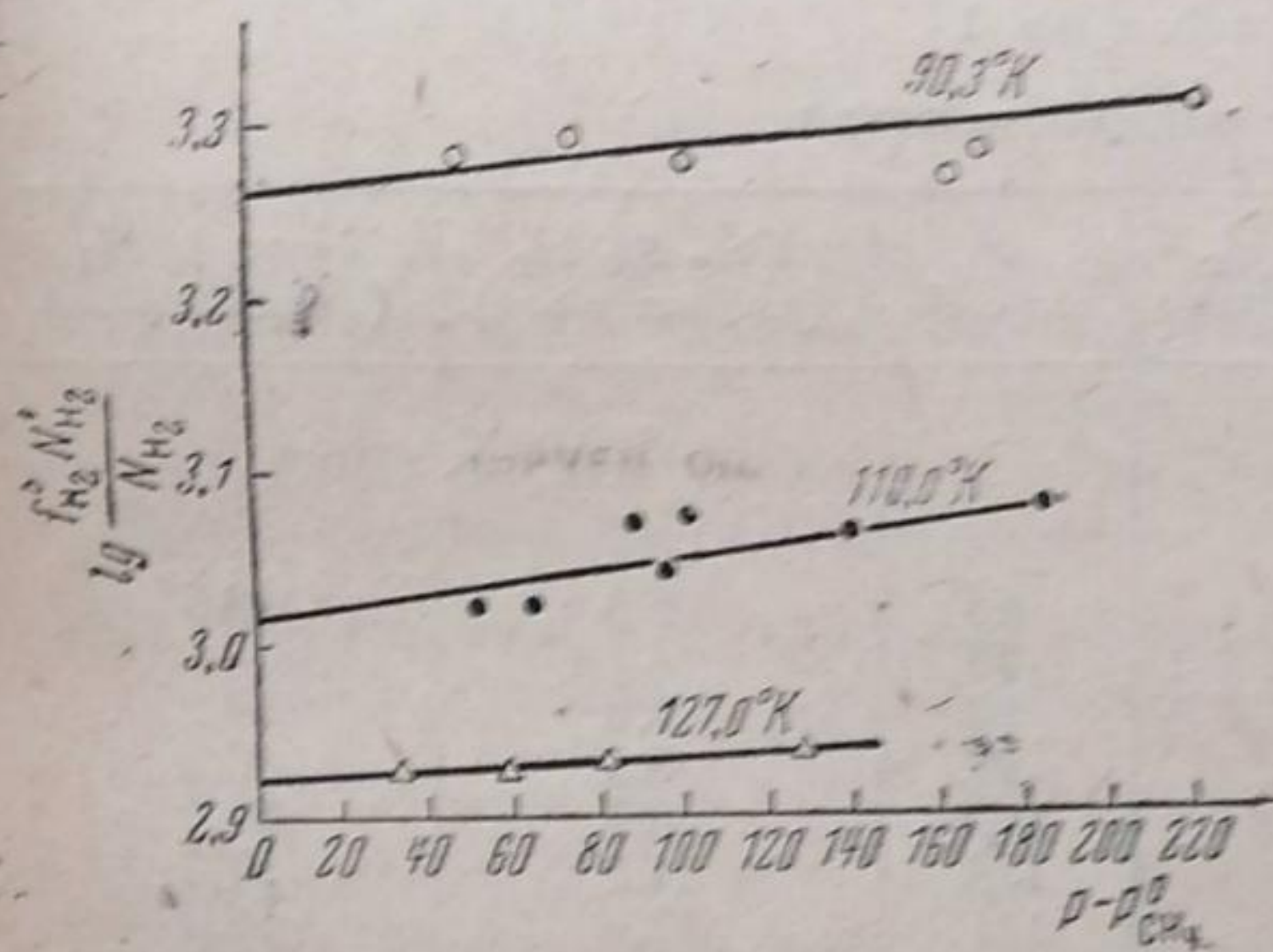


Рис. 1

Таблица 2

$T^\circ K$	K	\bar{v}_{H_2} , см ³
90,3	1824	6,3
110,0	1036	6,0
127,0	838	2,5

Значения f_2 рассчитывались по правилу Льюиса-Рендалла при содержании водорода в газовой фазе свыше 80% .

Величины $\lg \frac{f_2}{N_2}$ нанесены на график против $P - p_{CH_4}^\circ$ (рис. 1). Несмотря на известную разбросанность точек, обусловленную незначительной растворимостью водорода в жидком метане, представляется возможным рассчитать по полученным прямым величины K и \bar{v}_2 . Результаты расчета сведены в табл. 2.

Москва

Всесоюзный электротехнический институт

Поступило в редакцию
25 января 1940 г.

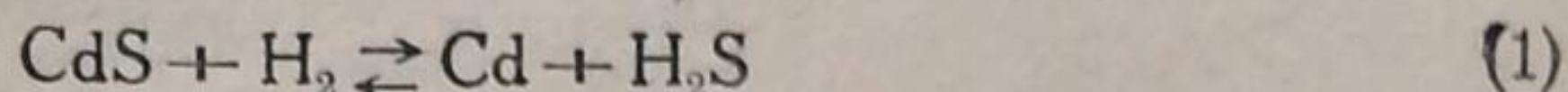
ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Freeth, Verschoyle, Proc. Roy. Soc., A 130, 435, 1931.
2. Штеккель, Цин, Журнал хим. пром., 16, № 8, 1939.
3. Гоникиберг, Фастовский, Гурвич, Журнал физич. химии, 13, 1669, 1939.

СРОДСТВО КАДМИЯ И ЦИНКА К СЕРЕ

И. А. Маколкин

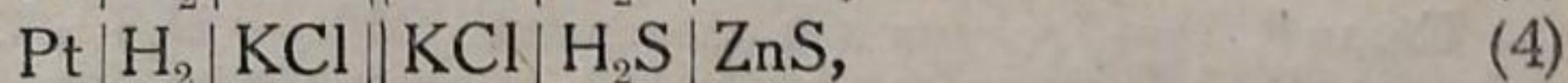
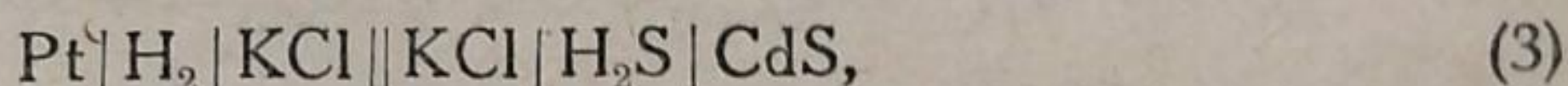
Упругость диссоциации сульфидов кадмия и цинка была изучена несколькими исследователями путем измерения равновесия восстановления водородом. Изучение системы



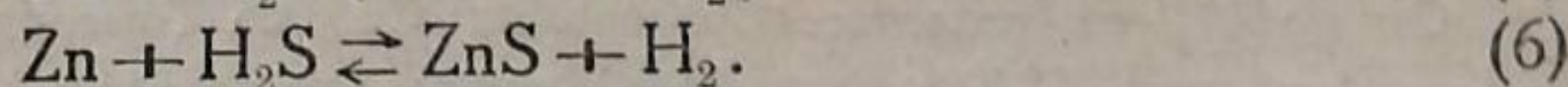
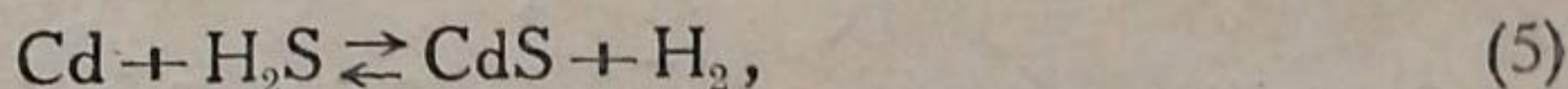
было проведено Брицке и Капустинским [1] при высоких температурах, а исследование реакции



Еллинеком и Цаковским [2]. Однако измерения равновесия (1) проводились в отсутствии капилляра для закалки равновесия, что могло привести к некоторым ошибкам в определении истинного значения константы равновесия. Данные же равновесия (2) разноречивы, повидимому, вследствие имевшей место в опытах малой скорости достижения равновесия. В виду этого данными упомянутых авторов затруднительно воспользоваться для расчета термодинамических величин, которые могли бы с достаточной достоверностью характеризовать системы (1) и (2). Поэтому непосредственное определение свободной энергии и теплоты образования CdS и ZnS из элементов в стандартных условиях путем измерения электродвижущих сил соответствующих гальванических элементов не лишено интереса. Настоящая работа и предпринята с целью изучения цепей:



в которых протекают реакции:



Опыты по измерению э. д. с. этих элементов проводились тем же способом, который был описан Капустинским и Маколкиным [3] в работе по изучению системы водород — полусернистая медь.

Электрод из сернистого кадмия был приготовлен нами способом, употреблявшимся Капустинским и Маколкиным [4] в работе с сернистым свинцом, а электрод из сульфида цинка получен пропусканием паров серы над цинковой пластинкой при температуре 350° С.

Результаты опытов

Результаты опытов по измерению э. д. с. цепей (3) и (4), полученные при 15,25 и 35° С при концентрации электролита 0,01 приведены в табл. 1.

Э. д. с. цепей (3) и (4) приобретала постоянное значение по истечении 4—5 час. после начала опыта. Колебания э. д. с. не превышали 0,0009 V.

Термодинамические величины для CdS. Перевод приведенных в табл. 1 значений э. д. с. в свободные энергии дает:

$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -25270 \text{ кал}; \quad \Delta F_{298,1}^{\circ} = -25130 \text{ кал}; \quad \Delta F_{308,1}^{\circ} = -24990 \text{ кал.}$$

Пользуясь значениями э. д. с. для 15,25 и 35° С, находим

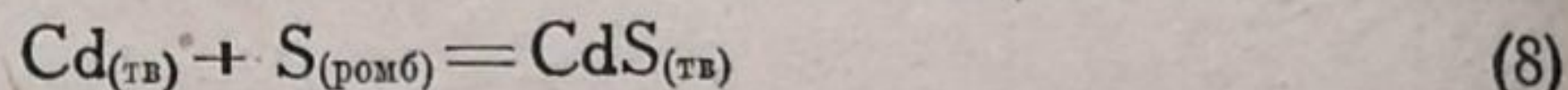
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -0,0003025 \text{ В/град, откуда } \Delta H_{298,1}^{\circ} = -28290 \text{ кал.}$$

Учитывая по Льюису и Рендаллу [5] для реакции:



$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -7840 \text{ кал} \quad \text{и} \quad \Delta H_{298,1}^{\circ} = -4760 \text{ кал,}$$

и суммируя реакции (5) и (7), получим для реакции (8):

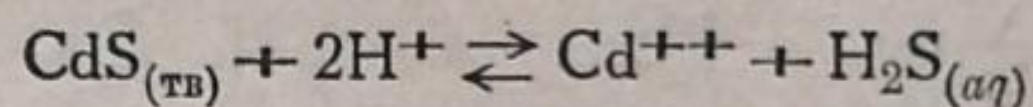


$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -32970 \text{ кал} \quad \text{и} \quad \Delta H_{298,1}^{\circ} = -34050 \text{ кал.}$$

Таблица 1

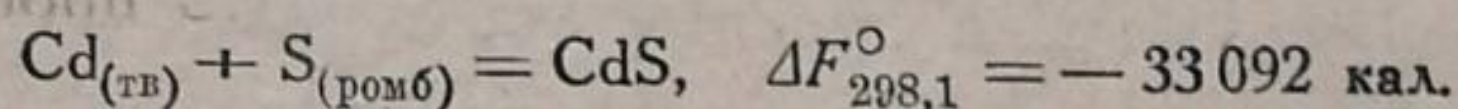
t° С	Среднее значение э. д. с., V	
	электрод из CdS	электрод из ZnS
15	0,54754	-0,84186
25	0,54452	0,83871
35	0,54149	0,83554

Брунер и Завадский [6], изучая растворимость осажденного сульфида кадмия в кислоте, нашли для равновесия



константы: в сернокислом растворе $K = 4,6 \cdot 10^{-7}$ и солянокислом растворе $K = 6,6 \cdot 10^{-6}$. Пользуясь этими величинами, Равитц [7] нашел для свободной энергии образования $\text{CdS}_{(\text{тв})}$ величину от 34106 до 31915 кал. Аумерас [8], исследуя в широком интервале равновесные концентрации кислоты и соли кадмия, определил константу равновесия $K = 1,06 \cdot 10^{-6}$, откуда произведение растворимости равно: $L = 1,14 \cdot 10^{-28}$.

Пользуясь термодинамическими величинами для ионизации кадмия и ромбической серы в растворе, по Льюису и Рендаллу [5], находим:



Келли [11] из данных для равновесий $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ Еллинека и сотрудников [9, 10] нашел для свободной энергии образования сульфида кадмия величину

$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -38160 \text{ кал.}$$

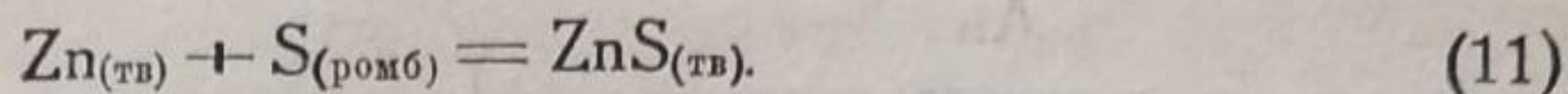
Он же [11] из теплоты образования CdS по Томсену (34350 кал) и стандартных энтропий кадмия (12,3) и серы (7,64) нашел для реакции (8): $\Delta F_{298,1}^{\circ} = -33490$ кал.

Капустинский и Коршунов [12] методом прямого соединения кадмия и серы в калориметрической бомбе с азотом под давлением в 30 атм нашли для реакции (8) $\Delta H_{298,1}^{\circ} = -34480$ кал. Пользуясь этой величиной, а также энтропиями кадмия (12,3) и сернистого кадмия (17,0) по Келли и энтропией ромбической серы по Истмену и Мак-Гавоку [13] (7,624), находим для свободной энергии образования сульфида кадмия по реакции (8):

$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -33610 \text{ кал.}$$

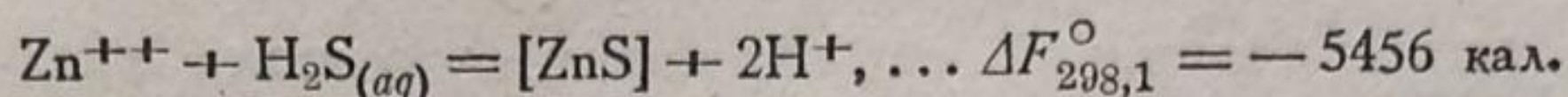
Таким образом найденные различными методами свободные энергии образования CdS мало отличаются друг от друга, за исключением величин, полученных из данных Еллинека и Цуккерса, Еллинека и Подъяски (38160 кал), а также из данных Брунера и Завадского (31915 кал). Величины же, полученные нами из э. д. с. (32970 кал) и вычисленные из произведения растворимости по данным Аумерас (33092 кал), а также вычисленные из данных абсолютных энтропий (33610 кал), находятся между собою в удовлетворительном согласии.

Термодинамические величины для ZnS . Из полученных величин э. д. с. мы вычислили для трех различных температур изменения стандартной свободной энергии для реакции (6): $\Delta F_{288,1}^{\circ} = -38\,850$ кал, $\Delta F_{298,1}^{\circ} = -38\,706$ кал и $\Delta F_{308,1}^{\circ} = -38\,560$ кал. Из этих же данных $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = -0,0003156$ В/град, откуда для реакции (6): $\Delta H_{298,1} = -43\,050$ кал. Учитывая значения ΔF° и ΔH процесса образования сероводорода по реакции (7), находим для процесса образования сульфида цинка:



$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -46\,550 \text{ кал} \quad \text{и} \quad \Delta H_{298,1} = -47\,810 \text{ кал.}$$

По Равитцу [7], исходящему из данных Гликсели и Мозера и Бера для растворимости сернистого цинка в серной кислоте, для процесса:



Пользуясь этой величиной, а также значениями свободных энергий ионизации цинка и ромбической серы и диссоциации сероводорода в воде по Льюису и Рендаллу [5], получаем для реакции (11):

$$\Delta F_{298,1}^{\circ} = -46\,930 \text{ кал.}$$

Теплота образования сернистого цинка определялась многими исследователями, и имеющиеся на этот счет данные критически рассмотрены Капустинским и Коршуновым [12]. Указанные авторы оценили теплоту образования $[ZnS]_{\text{сфалерит}}$ в $48\,420 \pm 600$ кал/моль. Пользуясь этой величиной, а также энтропиями цинка (9,95) и сернистого цинка (13,8) по Келли, а также энтропией ромбической серы по Истмену и Мак-Гавоку (7,621), имеем для реакции (11): $\Delta F_{298,1}^{\circ} = -47\,170$ кал.

Таким образом найденное нами из измерений э. д. с. значение $\Delta F_{298,1}^{\circ}$ для образования сульфида цинка из металла и ромбической серы ($-46\,650$ кал) не отличается значительно от величин, найденных другими методами.

В заключение выражаю глубокую благодарность проф. А. Ф. Капустинскому за ценные советы при выполнении настоящей работы.

Горький
Государственный университет
Химический факультет

Поступило в редакцию
8 февраля 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Britzke, Kapustinsky, Z. anorg. Chem., **194**, 349, 1930.
2. Jellinek, Zakowski, Z. anorg. Chem., **142**, 1, 1925.
3. Капустинский, Маколкин, Журнал физич. химии, **12**, 361, 1938.
4. Капустинский, Маколкин, Журнал физич. химии, **12**, 371, 1938.
5. Льюис, Рендалл, Химич. термод., русский перевод, стр. 328, 1936.
6. Bruner, Zawadski, Z. anorg. Chem., **65**, 196, 1909.
7. Ravitz, J. Phys. Chem., **40**, 61, 1936.
8. Aumeras, J. Chem. Phys., **25**, 727, 1928.
9. Jellinek, Zuckers, Z. anorg. Chem., **171**, 271, 1928.
10. Jellinek, Podjaski, Z. anorg. Chem., **171**, 261, 1928.
11. Kelley, U. S. Dep. Int. Bur. Min., Bull. **406**, 28, 1937.
12. Капустинский, Коршунов, Журнал физич. химии, **11**, 213, 1938.
13. Eastman, Mac-Navock, J. Am. Chem. Soc., **59**, 145, 1937.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРА КРАСКИ ЭОЗИНА G

П. И. Лебедь

Эозин G, представляющий собой натриевую соль тетрабромфлюоресцеина ($C_{20}H_8NaBr_4O_5$), относится, как это удалось показать, к числу поверхностно-инактивных веществ. При концентрации $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ в воде он дал следующее значение коэффициента поверхностного натяжения в эрг/см² (табл. 1).

Таблица 1

Название вещества	Коэффициенты поверхностного натяжения при различных температурах		
	20°	30°	40°
Вода	73,13	72,92	72,07
Раствор эозина . . .	73,33	73,03	72,42

Из табл. 1 видно, что повышение коэффициента поверхностного натяжения, вызываемое эозином G, сравнительно велико. При добавлении к раствору эозина G водных растворов солей наблюдается возрастание

Таблица 2

Поверхностное натяжение растворов электролитов и их смесей с раствором эозина G при различных температурах

Концентрация электролита, моль/л	NaCl			NaBr			KJ			KBr		
	20°	30°	40°	20°	30°	40°	20°	30°	40°	20°	30°	40°
Поверхностное натяжение раствора электролита												
1/2	76,60	76,12	75,77	76,44	76,08	75,61	75,06	74,59	74,07	74,78	74,12	73,64
1/4	76,52	76,02	75,64	76,33	75,98	75,51	75,02	74,48	73,94	74,69	74,05	73,53
1/8	76,44	75,92	75,54	76,23	75,91	75,43	74,97	74,40	73,84	74,63	73,97	73,47
1/16	76,39	75,86	75,49	76,15	75,82	75,37	74,92	74,34	73,77	74,59	73,90	73,38
1/32	76,34	75,81	75,44	76,10	75,77	75,30	74,87	74,28	73,71	74,55	73,85	73,34
Поверхностное натяжение раствора электролита и эозина G												
1/2	76,55	76,07	75,72	76,27	75,91	75,47	74,83	74,53	73,96	74,07	73,59	72,87
1/4	76,46	75,97	75,60	76,17	75,83	75,40	74,76	74,42	73,87	73,96	73,47	72,73
1/8	76,40	75,90	75,50	76,08	75,76	75,32	74,72	74,34	73,77	73,84	73,33	72,63
1/16	76,35	75,82	75,44	76,01	75,70	75,24	74,66	74,25	73,72	73,79	73,23	72,57
1/32	76,30	75,78	75,38	75,98	75,63	75,19	74,60	74,20	73,67	73,74	73,18	72,53

поверхностного натяжения. Но если сравнить поверхностное натяжение такой смеси с поверхностным натяжением электролитов при той же концентрации, то поверхностное натяжение убывает. Целью данной работы являлось изучить изменение поверхностного натяжения названных смесей при различных концентрациях электролитов и различных температурах.

Поверхностное натяжение измерялось по методу максимального давления пузырьков. Постоянная кончика была равна 0,525.

Эозин G был взят марки I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, химически чистые электролиты — из Гослаборснабжения.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что наибольшее понижение поверхностного натяжения наблюдается у смесей, содержащих в себе KBr, KJ. Смесей, содержащих NaBr, NaCl, дают меньшее убывание поверхностного натяжения.

Из вышеприведенных опытов видно, что эозин G повышает поверхностное натяжение воды, т. е. адсорбируется отрицательно. Изменений поверхностного натяжения от скорости образования пузырьков не наблюдалось, поэтому есть основание думать, что отрицательная адсорбция является истинной равновесной адсорбцией. В растворах же солей эозин G понижает поверхностное натяжение, т. е. адсорбируется положительно. Известно, что соли адсорбируются отрицательно, а это значит, что поверхностный слой содержит в себе соль в значительно меньшей концентрации, чем середина раствора. Поэтому, вследствие высаливающего действия солей, эозин будет переходить в поверхностный слой, где высаливающее действие меньше и адсорбция может стать положительной, в то время как в отсутствие соли она отрицательна.

Вот почему поверхностное натяжение рассмотренных нами смесей становится меньше в присутствии эозина G, чем чистых электролитов с той же концентрацией.

Горький
Государственный педагогический институт
Лаборатория физики

Поступило в редакцию
29 мая 1939 г.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

ОБ ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ*И. Р. Кричевский*

Вполне понятно, почему идеальные газы смешиваются друг с другом во всех отношениях. Но при высоких давлениях, когда газы даже отдаленно не походят на идеальные, положение об их неограниченной взаимной растворимости не является уже самоочевидным и должно быть поставлено под сомнение [1, 2, 3].

В поставленных нами опытах гомогенная газовая смесь аммиака и азота, содержащая 67,6% аммиака, сжатая до 5000 кг/см² при температуре 140° С (критическая температура аммиака 132,9° С, а критическая температура азота 147,13° С), распалась на две газовые фазы.

Фаза с меньшим удельным весом содержала 76,6% аммиака, а более тяжелая фаза — 33,1% аммиака.

Составы исходной газовой смеси и двух фаз и количества последних хорошо согласовались с правилом рычага.

Опыты по определению ограниченной взаимной растворимости газов при высоких давлениях продолжают и мы надеемся в ближайшее время их опубликовать вместе с теорией этого вопроса.

Я очень благодарен механику лаборатории М. Е. Кузнецову и научному сотруднику Е. С. Лебедевой за ту помощь, которую они мне оказывали при проведении опытов

Москва
Научно-исследовательский институт азота

Поступило в редакцию
4 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kamerlingh, Onnes a. W. H. Keesom, Proc. Section Sci. Roy. Acad. Amsterdam, 9, 786, 1907; 10, 231, 1907.
2. M. Randall a. B. Sosnick, J. Am. Chem. Soc., 50, 967, 1928.
3. W. Schottky, H. Ulich u. C. Wagner, Thermodynamik, Berlin, S. 133, 1929.

ОБ АДсорбции ацетилена на селективных адсорбентах

С. Е. Бреслер

Распространенные в настоящее время в технике адсорбенты являются неселективными, т. е. способны адсорбировать произвольные вещества или во всяком случае широкие классы веществ. Проистекает это вследствие того, что в адсорбционной технике используются обычно чисто ван-дер-ваальсовское взаимодействие адсорбента с адсорбатом. Случаи химической связи гораздо более редки, и здесь как раз обнаруживаются явления специфичности или селективности. Само собой понятен громадный интерес, который представляет собой возможность осуществить строго селективную и притом обратимую адсорбцию для техники и теории.

Само явление селективной адсорбции имеет широчайшее распространение в органическом мире и является фундаментальным для жизненных процессов. Всевозможные вещества, попадающие в организм человека или животных и разносимые кровью по всем его органам, оседают в строго определенных тканях, к которым у них специфическое сродство. Особенно ясно это обнаруживается на веществах, подобных витаминам, ферментам, гормонам, сердечным ядам и т. п. Подобным же специфическим адсорбентом для кислорода является, например, гемоглобин крови.

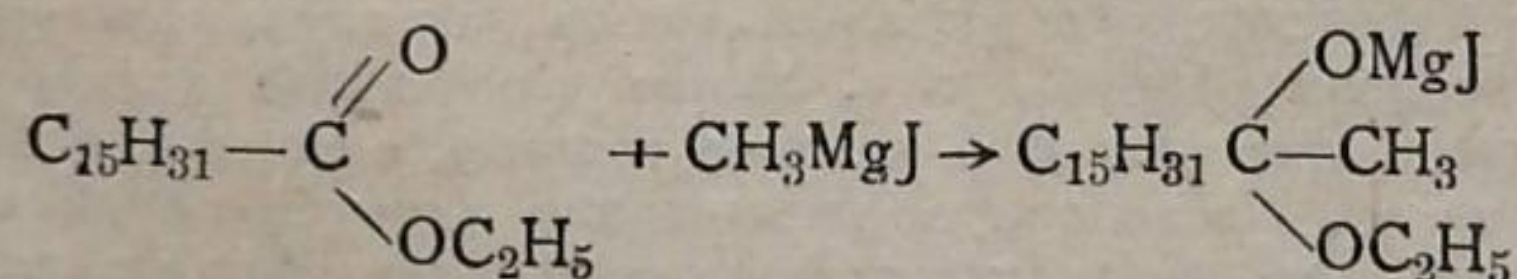
Все эти биологические адсорбенты построены обычно таким образом, что действующим началом в них является какая-либо органическая группа или радикал, связанный химически с высокополимерной молекулой, обычно белковой. Иногда этот радикал может быть, как например в случае гемоглобина, обратимо отщеплен от высокомолекулярного носителя и способен существовать самостоятельно (простетическая группа энзимов).

Естественный путь для создания подобных адсорбентов *in vitro* заключается в том, чтобы комбинировать какую-либо более или менее длинную органическую цепь, придающую веществу нерастворимость или нелетучесть с той или иной активной группой, способной присоединять интересующее нас в качестве адсорбата вещество. При этом адсорбент должен быть получен в таком разрыхленном состоянии, чтобы все его активные группы были доступны для диффузии молекул адсорбата. Первым примером подобного рода адсорбции был случай поглощения аммиака „обращенной“ пальмитиновой кислотой, исследованный Д. Талмудом и Б. Талмуд [1].

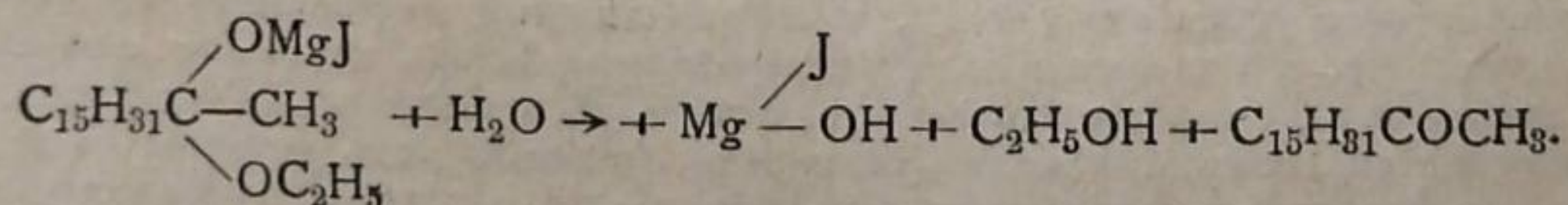
Вторым примером явилась адсорбция иода из раствора на четвертичных аммониевых основаниях с длинной цепью, изученная Афанасьевым [2].

В настоящем сообщении описаны первые результаты, полученные с третьим примером подобного рода адсорбции: поглощением ацетилена на длинноцепочечном кетоне. Выбор в качестве активной группы, именно кетонной, следовал из общеизвестного факта огромной, аномальной растворимости ацетилена в ацетоне, широко используемой в технике.

В качестве адсорбента нам служил метил-*n*-пентадецилкетон $\text{CH}_3\text{COC}_{15}\text{H}_{31}$ ¹. Он приготавливался путем реакции эфира этилпальмитата с реагентом Гриньяра



в эфирном растворе. Полученное металлоорганическое соединение гидролизом переводилось в кетон

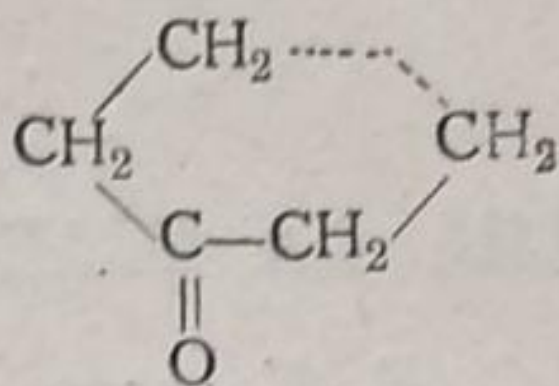


После трехкратной очистки кристаллический продукт плавился резко при 48° , что удовлетворительно совпадает с данными Уббелоде и Олдгема для того же кетона ($47,8^\circ$) [3].

Из очищенного кетона приготавливались адсорбенты следующим образом: примерно 0,2 г вещества растворялось в 20 см³ этилового спирта и затем осаждалось добавлением

¹ Вещество это было приготовлено П. В. Афанасьевым, которому выражаю глубокую признательность.

по каплям дистиллированной воды. При этом получался мелкодисперсный золь, напоминающий по внешнему виду молоко. Частицы этого золя обладают, как оказалось, амфотерными свойствами и с одинаковым успехом могут быть коагулированы добавлением кислоты или щелочи. При этом выпадают рыхлые творожистые хлопья. Эти хлопья отфильтровывались и промывались многократно дистиллированной водой. После промывания хлопья высушивались в жестком вакууме, причем они превращались в пушистый порошок. Небольшое число опытов было поставлено также с циклическим кетоном циклогептадеканоном по Ружичка, полученным от Кальбаума. Его структурная формула:



На приготовленных подобным образом адсорбентах и были поставлены адсорбционные опыты. Методика измерения адсорбции по падению давления примитивна и не нуждается в специальном описании. Заметим лишь, что эффект оказался столь значительным, что измерение не представило никакого труда.

Равновесное давление ацетилена в излагаемых здесь опытах было всегда близко к 600 мм, температура — комнатной. Для установления равновесия требуется, как выяснилось, значительное время, порядка 10 часов, хотя заметная адсорбция и начинается сразу же. Возможно, что подобная задержка зависит от физического строения адсорбента и затрудненности диффузии в его порах. Во всяком случае это наблюдение совпадает с тем, что известно из опытов Д. Талмуд и Б. Талмуд о поведении пальмитиновой кислоты.

Теперь коснемся вкратце результатов измерений. Они могут быть суммированы в следующих положениях:

1. Оказалось, что образцы, приготовленные в щелочной среде, интенсивно адсорбируют. Адсорбированные количества на 0,2 г адсорбента колеблются в различных опытах от 18,5 до 33 см³ ацетилена, т. е. на 1 моль адсорбента составляют 1,05—1,87 моля.

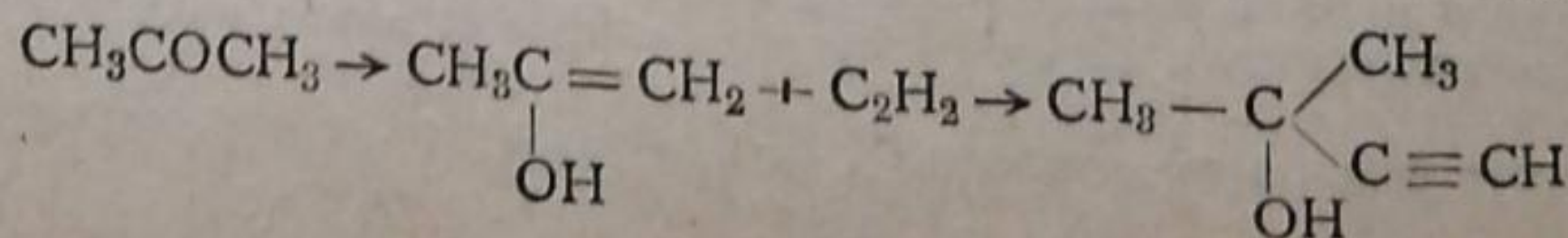
2. Индивидуальные различия между отдельными образцами связаны, повидимому, с процессом старения. На одном и том же образце после десорбции повторяется близкая величина адсорбции, но после нескольких дней стояния (5—6 суток) адсорбционные свойства падают и постепенно вовсе исчезают. Этот процесс дезактивации адсорбента имеет очень заметный температурный коэффициент. Выдерживание образцов при температуре на 10—15° выше комнатной значительно ускоряет их дезактивацию.

3. Адсорбция обратима, во всяком случае в значительной мере. Специально поставленные опыты показали, что десорбция идет минимум на 75% и доходит часто до 90%.

4. Адсорбенты, приготовленные в кислой среде, оказались чрезвычайно малоактивными. Они давали величины адсорбции, примерно в 20—30 раз уступающие приготовленным в щелочных условиях.

5. Адсорбент из циклического кетона, даже приготовленный в щелочной среде, обладает низкими адсорбционными свойствами, примерно в 10 раз ниже, чем в случае 1. Надо отметить, что это вещество имеет гораздо более резко выраженное кристаллическое строение, чем у цепочечного кетона, и не дает таких хороших хлопьев при коагуляции золя, как нормальный кетон.

Теперь коснемся вкратце предварительного объяснения полученных результатов. Во-первых, мы без сомнения имеем дело со слабым химическим взаимодействием. Во-вторых, кетон в адсорбенте, очевидно, фигурирует в энольной форме, так как иначе никак нельзя понять роли щелочной реакции при осаждении адсорбента из золя. Следовательно, при соответствующем pH выпадает та или иная изомерная форма, причем равновесие способно „замерзнуть“, т. е. менее устойчивый изомер может сохраниться в течение длительного времени. Это явление связано, очевидно, с малой подвижностью частиц в твердых телах. Постепенное уменьшение адсорбционной способности со временем должно быть не чем иным, как результатом обратного медленного перехода энולה в кетон. Более того, возможно на основании адсорбционных измерений проследить за кинетикой процесса изомеризации энולה в кетон. Тот факт, что повышение температуры способствует утере активности, является лишним подтверждением высказываемого здесь мнения. Что же касается до химизма взаимодействия ацетилена с энолом, то здесь можно привлечь следующие известные факты. В органическом растворителе (эфире) в присутствии соединений натрия (амид Na, Na-этил), роль которых не выяснена, но, повидимому, сводится в основном к созданию среды, ацетилен присоединяется к кетонам с образованием истинного химического соединения — ацетилена-карбинола или, весьма возможно, Na-алкоголята этого спирта, так как присутствие Na стабилизирует это соединение [4]. Реакцию образования этого вещества можно изобразить следующим образом



При этом к 1 молю кетона присоединяется 1 моль ацетилена. По какой связи может еще присоединяться ацетилен и почему в нашем случае зачастую количество поглощенного газа превышает стехиометрическое, — остается пока непонятным.

Поступило в редакцию
31 января 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Талмуд, Д. Талмуд, *Acta Physicochimica URSS*, 5, 580, 1936.
2. Афанасьев. *Журнал прикл. химии*, 12, 1006, 1939.
3. Ubbelohde a. Obdrom, *Trans. Farad. Soc.*, 35, 328, 1939.
4. Locquin, Sung Wouseng, *C. R.*, 174, 1427, 1922.

Имеются в продаже комплекты журналов
за прошлые годы:

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР Отделение физико-математических наук

за 1928 г. 10 №№ в 6 кн. Цена комплекта 13 р. 50 к.
за 1929 г. в 10 кн. " " 16 р. 50 к.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР Отделение математических и естественных наук (ОМЕН)

за 1933 г. в 10 кн. Цена комплекта 17 р. 50 к.
за 1934 г. 10 №№ в 9 кн. " " 17 р. 50 к.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК Серия химическая

за 1937 г. в 6 кн. Цена комплекта 54 р.

Примечание: Помимо комплектов можно приобрести отдельные томы и номера перечисленных журналов.

КНИГИ ВЫСЫЛАЮТСЯ НАЛОЖЕННЫМ ПЛАТЕЖОМ
Адрес Москва, Б. Черкасский пер., д. № 2, „АКАДЕМКНИГА“

АДРЕСА ФИЛИАЛОВ КОНТОРЫ „АКАДЕМКНИГА“

Ленинград 104, пр. Володарского, 53а

Киев, ул. Свердлова, 15

Харьков „З“, ул. Свободной Академии, 13

Одесса, ул. 10-летия Красной Армии, 28

Ростов н/Дону, ул. Энгельса, 68

Минск, Советская, 39

Казань, Пионерская, 17 „Академкнига“

К СВЕДЕНИЮ ПОДПИСЧИКОВ

В виду того, что учет подписки и высылки очередных №№ всех периодических изданий Академии Наук СССР объединен и сосредоточен в одном месте, Контора „Академкнига“ просит всякую переписку, запросы, жалобы и деньги по всем журналам АН СССР, направлять по адресу: Москва, 12, Больш. Черкасский пер. 2, Конторе „Академкнига“ для Периодсектора.

АКАДЕМКНИГА

Отв. корректор О. Третьякова.
Технический редактор О. Подобедова.
Сдано в набор 16 марта 1940 г. — Подпи-
сано к печати 20 мая 1940 г. — Формат бум.
70×108 в $\frac{1}{16}$. — 10 печ. л. + 1 вкл. — 68 т. зн.
в 1 печ. л. — Тираж 2580. — Уполн. Главлита
РСФСР № А-28243. — Заказ № 360. — АНИ
№ 1909.

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, 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 не 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.
В. Кондратьев, Излучение низкотемпературного пламени сероуглерода . . .	281
В. Кондратьев, Распределение радикала CS в зоне низкотемпературного пламени сероуглерода	287
А. Ф. Семечкова и Д. А. Франк-Каменецкий, Восстановление угле- кислоты углем	291
Я. И. Френкель, Об электрических явлениях, связанных с кавитацией, обу- словленной ультразвуковыми колебаниями в жидкости	305
С. Е. Бреслер, О механизме окислительного действия ультразвука	309
В. А. Каргин, Д. И. Лейпунская, Дифракция быстрых электронов в тонких пленках гидратцеллюлозы	312
И. А. Каварновский, О строении неорганических перекисей	320
Я. Уманский, Рентгенографическое исследование некоторых соединений ниобия	332
И. А. Шека, О дипольных моментах некоторых комплексных соединений хлористого алюминия	340
Е. Д. Перумова, Рамап-эффект хлоропрена в процессе полимеризации	346
Е. П. Татиевская, Влияние водяного пара на скорость восстановления магнетита и гематита окисью углерода	349
Б. Эршлер, О пассивности платины. I	357
Т. Борисова и М. Проскурин, Зависимость емкости ртутного элект- рода от частоты при измерениях с переменным током	368
А. Городецкая, Изучение тонких слоев органических веществ на границе ртуть/раствор методом измерения емкости. Сжатие и расширение поверх- ностных слоев	371
И. Годнев, А. Паюхина, А. Свердлин, Термодинамические функции ацетона	374
С. Г. Демиденко, Изотопный состав атмосферных осадков	380
П. Прозоров, Сжимаемость водных растворов сильных электролитов	384
П. Прозоров, Сжимаемость водных растворов кислот и органических жид- костей	391
П. Е. Большаков, А. И. Этерман, Сжимаемость тройных смесей водо- род-азот-метан при высоких давлениях	401
М. Баранов, В. К. Шурупова, О давлении насыщенного пара твердого фенола	405
Э. М. Спивакова, Адсорбция спиртов на жидких поверхностях раздела в зависимости от природы граничащих фаз	406
Ш. Д. Заалишвили, Растворимость углекислого газа из смесей с водородом и азотом в воде под давлением	413
Н. М. Цин, Растворимость этилена и пропилена в жидком азоте и жидком кислороде	418
М. Ф. Федорова, Растворимость ацетилен и углекислоты в жидком азоте и жидком кислороде	422
В. Г. Фастовский и М. Г. Гоникберг, Растворимость газов в жидкостях при низких температурах и высоких давлениях. III. Растворимость водо- рода в жидком метане	427
И. А. Маколкин, Средство кадмия и цинка к сере	429
П. И. Лебедь, Влияние электролитов на изменение поверхностного натяжения раствора краски возина G	432
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ	
И. Р. Кричевский, Об ограниченной взаимной растворимости газов при высоких давлениях	434
С. Е. Бреслер, Об адсорбции ацетилен на селективных адсорбентах	435