

## К ВОПРОСУ О СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ПЕНЫ

П. Ф. Похил

Зависимость устойчивости элементарной пены, стабилизированной полярными веществами с длинной углеродной цепью, от плотности пленки  $\sigma$  (степени насыщения) имеет резко выраженный максимум. Детальные исследования этого вопроса, проведенные Гарди [1], Д. Л. Талмудом [2], П. А. Ребиндером и другими, показали, что этот максимум для ряда веществ лежит вблизи точки излома кривой  $\pi = f(\sigma)$  ( $\pi$  — поверхностное натяжение), т. е. в области ненасыщенной пленки; строение же подобной пленки, как установил целый ряд исследователей (Гаркинс, Лэнгмюр [3], Адам, Райдил и др.) является негомогенным.

Как указано в нашей работе [4], в области ненасыщенной пленки измерения поверхностного скачка потенциала в разных точках поверхности жидкости, при неизменной плотности пленки, дают сильно колеблющиеся результаты. Поэтому можно утверждать, что пленка при этих плотностях имеет островное строение с большим уплотнением островов вблизи излома кривой  $\pi = f(\sigma)$ . При наличии определенного количества длинноцепочечного углеводорода (масло) в пленке полярного вещества, островное строение пленки уничтожается, и ход кривой  $\pi = f(\sigma)$  выравнивается.

Поэтому было интересно выяснить, как ведет себя бинарная пленка, состоящая из полярного вещества и углеводорода в отношении стабильности элементарной пены, и имеется ли в этом случае упомянутый максимум стабильности.

## Методика

Для измерения зависимости продолжительности жизни  $t$  элементарной пены от плотности пленки  $\sigma$  мы пользовались методикой Талмуда [2] с тем отличием, что опыты производились на ванне весов Адама. Одновременно для контроля плотности пленки снимались кривые  $\pi = f(\sigma)$ .

Для приготовления пленок мы брали миристиновую и стеариновую кислоты, цетиловый и *i*-амиловый спирты. Все перечисленные вещества были химически чистыми препаратами („Кальбаум“); выбор и очистка углеводородов были те же, что и в прежней работе.

## Результаты измерений

На рис. 1—4 представлены кривые  $t = f(\sigma)$  для миристиновой и стеариновой кислот и цетилового спирта (кривая 1), а также для смесей этих веществ с углеводородом в отношении 1:1 (кривые 2). На рис. 1—3 максимум стабильности элементарной пены находится почти при той же площади на одну молекулу, что и в измерениях прежних авторов. Как видно, максимум лежит в достаточно узкой области концентрации пленки, причем кривая быстро падает с обеих сторон максимума, приближаясь к оси абсцисс. Время  $t$  для каждой точки кривой, как это делали и прежние авторы, мы находили как среднее из многих отдельных измерений. Эти отдельные измерения довольно сильно отличаются между собой, повидимому, не только из-за различного рода случайных причин.

Здесь, кроме того, имеется влияние определенных факторов, зависящих от строения пленки.

Измерения отдельных точек кривой  $t=f(\sigma)$  в различных местах поверхности ванны при постоянной концентрации пленки давали следующие времена:  $t=9, 4, 5, 5, 7$  сек. и т. д.; разница в отдельных случаях равнялась 100%. Поэтому кривые не отражают истинного состояния пленки в каждой ее точке, а как бы суммируют и передают среднее ее состояние.

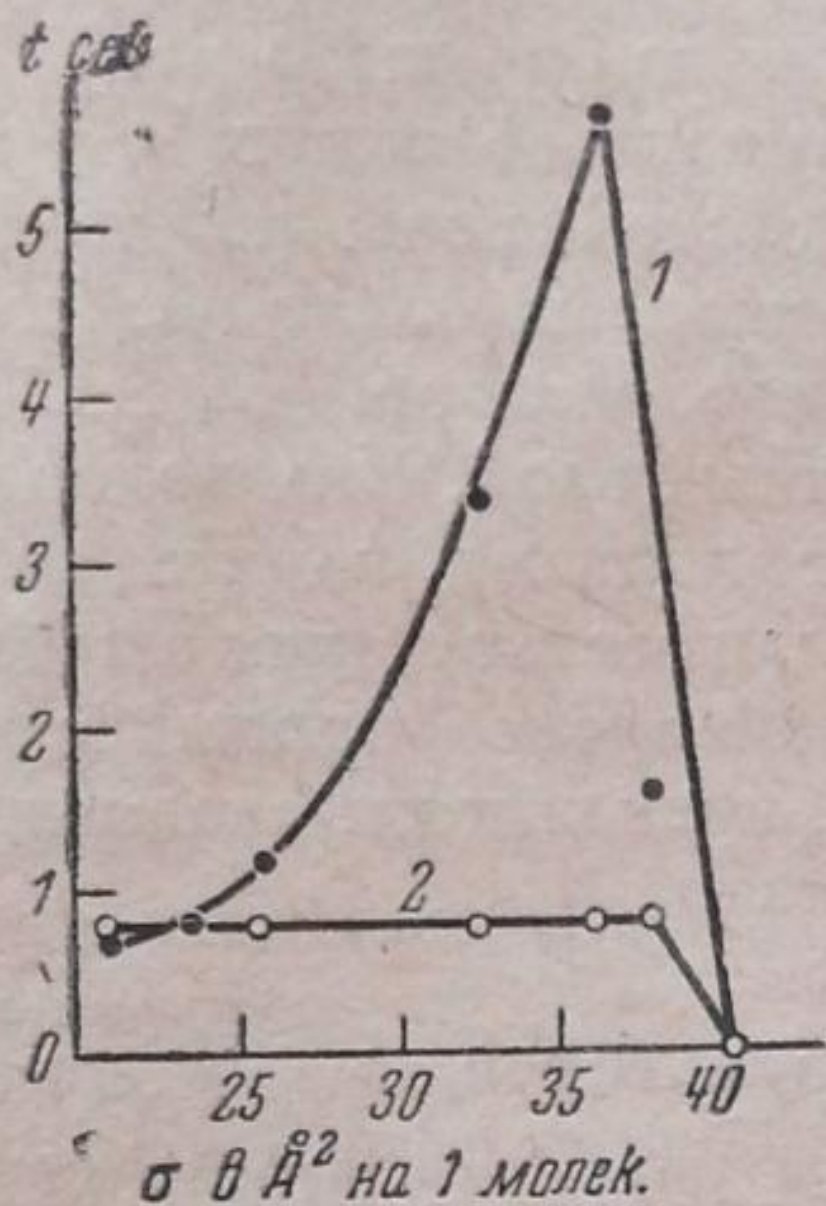


Рис. 1

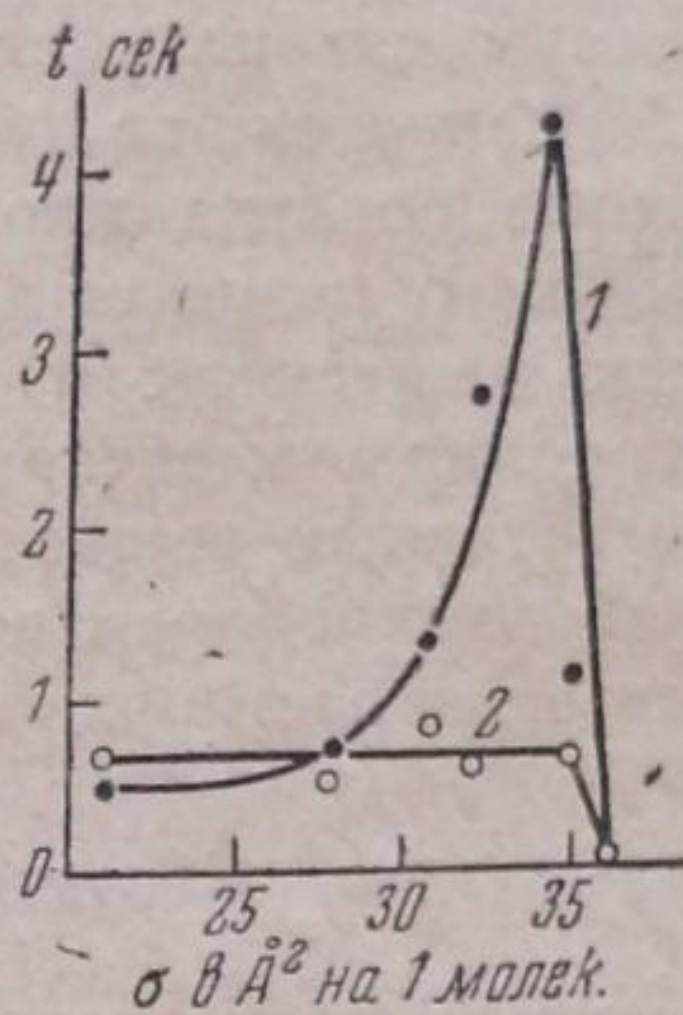


Рис. 2

Благодаря усреднению  $t$  кривые имеют с обеих сторон максимума резкое падение. На самом деле это не совсем так. Если провести многочисленные измерения в правой от максимума части кривой, то среди

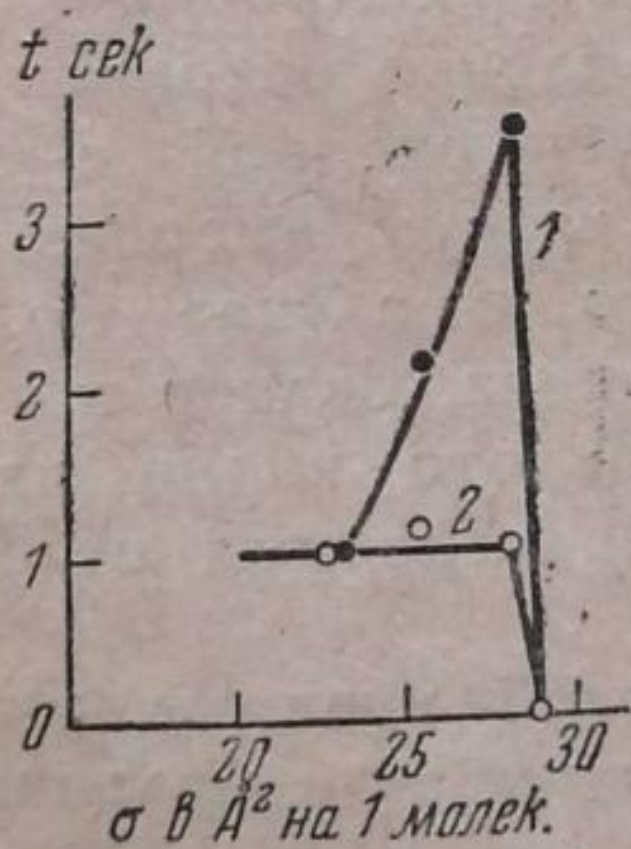


Рис. 3

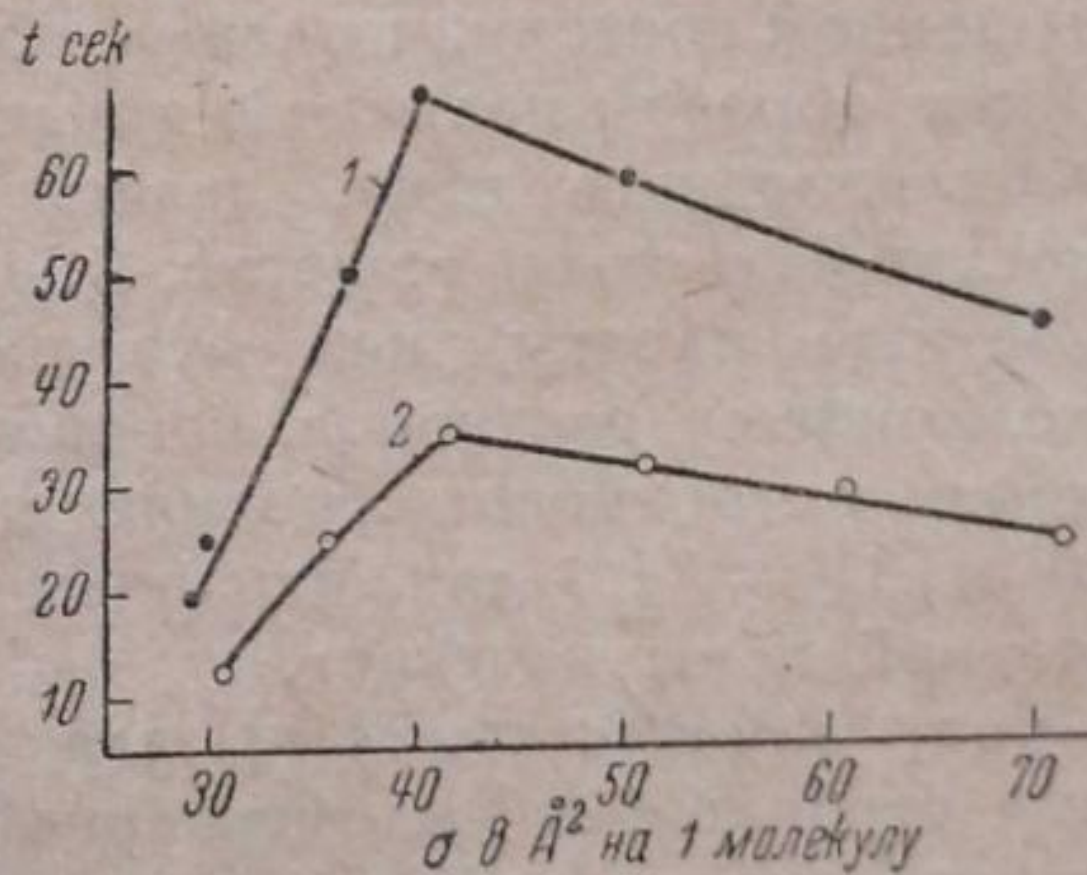


Рис. 4

нескольких значений  $t$ , близких к нулю, удастся получить  $t$ , равное наибольшему значению его при максимуме кривой. Таким образом, хотя среднее  $t$  может приближаться к нулю, отдельные места пленки на ванне способны давать стабильную элементарную пену. Чем дальше увеличивать площадь, приходящуюся на одну молекулу, тем реже встречаются, как можно их назвать, „особые места“ пленки. Так, в случае пленки миристиновой кислоты при  $\sigma=40,5 \text{ \AA}^2$  — из 20 измерений 3—5 пузырьков жили 5—4 сек., остальные пузырьки были нестабильны; при  $\sigma=45,0 \text{ \AA}^2$  — из 20 измерений 1—2 пузырька жили 5—4 сек., остальные пузырьки были нестабильны; при  $\sigma=51 \text{ \AA}^2$  — из 20 измерений все пузырьки были нестабильны.

Для бинарных пленок (полярное вещество + неполярный углеводород) максимум стабильности элементарной пены отсутствует. Время  $t$  почти

одинаково для насыщенной бинарной пленки и ненасыщенной и равно около 0,5—0,8 сек. Отношение количества полярного вещества к углеводороду мы меняли от 1:1 до 1:5. Результаты в пределах ошибки получались одинаковыми. Кривая 1 на рис. 4 для чистого *i*-амилового спирта по своей форме очень напоминает уже имеющиеся в литературе кривые стабильности элементарной пены. Только здесь с увеличением площади на одну молекулу опадание кривой происходит менее резко. Причина этого заключается, повидимому, в том, что среднее  $t$  для каждой точки кривой составлялось в наших опытах из большого числа измерений.

Для кривой 2 бинарной пленки *i*-амиловый спирт + углеводород (рис. 4) максимум стабильности элементарной пены лежит почти в два раза ниже. Объясняется это тем, что *i*-амиловый спирт растворим в воде и, когда пузырек воздуха проходит через раствор, то на внутренней стороне пузырька образуется адсорбционный слой. Углеводород является нерастворимым веществом и не может поэтому влиять на него. Это следует из строения элементарной пены для растворимых и нерастворимых поверхностно-активных веществ. Внешний адсорбционный слой *i*-амилового спирта + углеводород ведет себя, повидимому, аналогично поверхностно-активным нерастворимым веществам.

### Обсуждение результатов

Из полученных результатов можно сделать ряд следствий и предположений о строении ненасыщенных пленок, о существовании максимума стабильности элементарной пены для ряда веществ и о наличии определенной связи между стабильностью элементарной пены и структурой пленки.

На основе экспериментальных данных можно утверждать, что максимум стабильности элементарной пены, наблюдаемый для ряда веществ в ненасыщенном состоянии пленки, обуславливается островным ее строением. Таким образом наличие в ненасыщенной пленке островов, способных стабилизировать пену, делает эту пленку сходной с пленками поверхностно-активных веществ, образующих вязкую аморфно-твердую поверхностную пленку, как это имеет место в случае коллоидных и полукolloидных растворов, вроде мыла, сапонины, белков и т. д. При разрушении островного строения пленки, как это видно из кривых  $\pi = f(\sigma)$  и  $\Delta V = f(\sigma)$  для бинарных смесей [4], максимум стабильности элементарной пены исчезает.

По ходу кривой  $\pi = f(\sigma)$  для миристиновой кислоты видно, что максимум стабильности элементарной пены совпадает с большим уплотнением островной системы пленки.

В области значительной ненасыщенности пленки до  $47 \text{ \AA}^2$  на одну молекулу встречаются „особые места“ пленки, в которых получается стабильная пена, не уступающая по продолжительности жизни максимуму  $t$  на кривой  $t = f(\sigma)$ .

После разрушения островной структуры пленки максимум стабильности пены исчезает и продолжительность жизни пены по абсолютному значению почти одинакова для насыщенного и ненасыщенного состояний бинарной пленки, а также равна стабильности пленки чистой миристиновой кислоты в насыщенном состоянии. Поэтому можно утверждать, что „прочность“ пленки, обуславливающая стабильность пены, происходит от других причин, чем прочность, имеющаяся в насыщенной пленке нерастворимых полярных веществ (нерастворимых в виде мыла). Олеиновая кислота, не прочная в виде насыщенной пленки, имеет максимум стабильности элементарной пены в области ненасыщенного адсорбционного слоя.

Действие углеводорода на стабильность элементарной пены поверхностно-активных растворимых веществ значительное, но недостаточное

для полного уничтожения появления стабильной пены по причине, указанной раньше.

В практике различных производств, где пенообразование является отрицательным фактором, для уменьшения пенообразующей способности растворов уже издавна пользуются маслами, нанося последние на поверхность раствора. Из наших опытов легко понять, в чем заключается сущность действия масла в смысле его пеногашения.

### Выводы

1. Показано, что стабильность элементарной пены обуславливается островной структурой пленки.
2. Показано наличие большой стабильности элементарной пены в отдельных местах пленки при больших площадях, приходящихся на одну молекулу.

Ленинград  
Институт физических и химических  
исследований  
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию  
20 февраля 1940 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. Hardy, J. Chem. Soc., 127, 1207, 1925.
2. Д. Л. Талмуд и С. Д. Суховольская, Журнал физич. хим., 2, 1, 1931.
3. I. Langmuir, Proc. Roy. Soc., A 170, 1, 1939.
4. С. Бреслер и П. Похил, Бинарные пленки и природа экспандированного состояния (в печати).

## НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВЯЗКОСТИ ПЛЕНКИ

П. Ф. Похил

Вопрос о вязкости поверхностных пленок уже затрагивался рядом авторов [1—4]. Измерения вязкости пленки производились различными методами. Фольмер [2] исследовал растекание капли масла по поверхности воды и установил, что скорость растекания зависит исключительно от вязкости воды. Измерение вязкости пленки по зависимости логарифмического декремента затухания от поверхностной концентрации приводит к заключению, что вязкость растет с увеличением плотности пленки (Ребиндер [4]). В работе Бреслер, Д. Талмуд и Б. Талмуд [3] показано, что вязкость пленки, измеренная по скорости распространения пленки через „плоский капилляр“, зависит от концентрации пленки не прямо пропорционально.

При съемке кривых  $\pi = f(\sigma)$  ( $\pi$  — поверхностное натяжение;  $\sigma$  — площадь пленки на 1 молекулу) с помощью весов Адама нами было уже давно замечено, что отклонение следа светового луча на шкале, при повороте диска на постоянное число градусов, зависит от плотности пленки. Не трудно было догадаться, что причина этого явления скрывается в изменении вязкости пленки с изменением плотности последней. В самом деле, поскольку при снятии кривых  $\pi = f(\sigma)$  интервалы времени между соседними точками измерения составляют обычно не больше 1—3 мин., то получается ложное представление, что с изменением концентрации пленки будто бы меняется чувствительность весов. В действительности, при детальном изучении этого явления выяснилось, что путь, проходимый подвижным поплавком при повороте нити на постоянное число градусов, всегда одинаков при различных плотностях пленки и равен пути, проходимому поплавком при тех же условиях на чистой воде, но время прохождения этого пути различно. Это последнее указывает на изменение вязкости пленки с концентрацией и на возможность нового способа измерения ее. Продолжая прежние работы по бинарным пленкам и стибильности элементарной пены, мы предприняли изучение структуры ненасыщенной пленки новым методом, т. е. путем измерения поверхностной вязкости.

### Методика

Для снятия кривых зависимости  $t$  от  $\sigma$  ( $t$  — время прохождения поплавком определенной длины на ванне весов Адама, при закручивании нити на постоянный угол), или, что то же, от приложенной постоянной передвигающей силы, мы пользовались без изменения весами Адама. Устройство и работа на весах Адама описаны в нашей предыдущей работе, а более детальные указания по этому поводу имеются в работах Адама, Гаркинса и др. Важно обратить внимание на следующие необходимые детали. Шкала, на которую падает световой луч, должна быть всегда на одинаковом расстоянии от крутильной нити. Перед опытом необходимо дать установиться устойчивому равновесию всей системы, связанной с нитью, чтобы избежать изменения нулевого положения весов во время работы. Перед опытом надо установить, сколько делений проходит след

светового луча при передвижении передвигающего поплавка на чистой воде, если закручивать нить на постоянное число градусов.

В наших опытах диаметр крутильной нити составлял 0,18 мм. Постоянный угол закручивания равнялся  $10^\circ$ , при этом след луча проходил по шкале 160 мм. Шкала находилась на расстоянии 1 м от нити.

При выборе объекта исследования, миристиновой кислоты, мы руководствовались тем, что для этого вещества имеется в литературе больше данных, чем для других. Углеводороды были те же, что и в прежних наших работах. Исследовались также пленки стеариновой кислоты и цетилового спирта.

Кривые  $t=f(\sigma)$  снимались одновременно со снятием кривых  $\pi=f(\sigma)$ . Поэтому легко было контролировать чистоту ванны весов Адама и избегать различных случайных ошибок. Это также позволяло легко установить, к какой степени насыщенности пленки относится каждая точка кривой  $t=f(\sigma)$ . Кривые  $t=f(\sigma)$  снимались следующим образом: при снятии кривой  $\pi=f(\sigma)$  в каждой равновесной точке добавочно закручивали нить еще на  $10^\circ$  и наблюдали, за какое время поплавок пройдет необходимый путь (путь в 16 см, проходимый поплавком на чистой воде за 1 мин.) Это добавочное закручивание нити давало почти одинаковый результат в обе стороны, т. е. как при увеличении сжатия пленки, так и при уменьшении ее сжатия.

### Экспериментальные результаты

На рис. 1 приводятся кривые  $t=f(\sigma)$  и  $\pi=f(\sigma)$  для пленки миристиновой кислоты, а на рис. 2 — для бинарной пленки (миристиновая кислота + углеводород). На кривой  $t=f(\sigma)$  для миристиновой кислоты (рис. 1, кривая 2) время  $t$  начинает заметно возрастать с ростом плотности пленки. Вблизи

точки излома кривой  $\pi=f(\sigma)$  (кривая 1) время  $t$  резко снижается, и кривая 2 круто идет вниз, приближаясь к значению  $t$  для чистой воды. Затем, после излома кривой 1,  $t$  снова быстро нарастает.

Кривая 2 на рис. 1 не может быть доведена до насыщенного состояния пленки, потому что в этой области даже после получасового ожидания остается еще часть непройденного поплавком

пути (10—30 мм). При дальнейшем выжидании заметного сдвига поплавок также не наблюдается. Чем ближе приближаемся мы к полному насыщению пленки, тем больше непройденный поплавок участок пути. Это явление можно объяснить тем, что для достижения равновесного состояния необходимо ждать больше времени. Но концентрация пленки из-за попадающих из воздуха загрязнений в течение длительного периода времени эксперимента может измениться, и это приведет к неверным результатам. Для избежания подобного рода ошибок при снятии левой части кривой  $t=f(\sigma)$ , мы были вынуждены измерять каждую точку кривой на свеженанесенной пленке.

На рис. 2 показаны кривые для бинарной пленки — миристиновая кислота + углеводород. Кривая  $t=f(\sigma)$  (кривая 2) в области насыщенной пленки не имеет максимума. Заметный рост кривой начинается тогда, когда пленка приближается к насыщению; отдельные точки кривой в этой части почти совпадают с кривой  $t=f(\sigma)$  для чистой миристиновой кислоты. Здесь также наблюдается явление, обнаруженное в случае чистой миристиновой кислоты, а именно: чем ближе пленка к состоянию

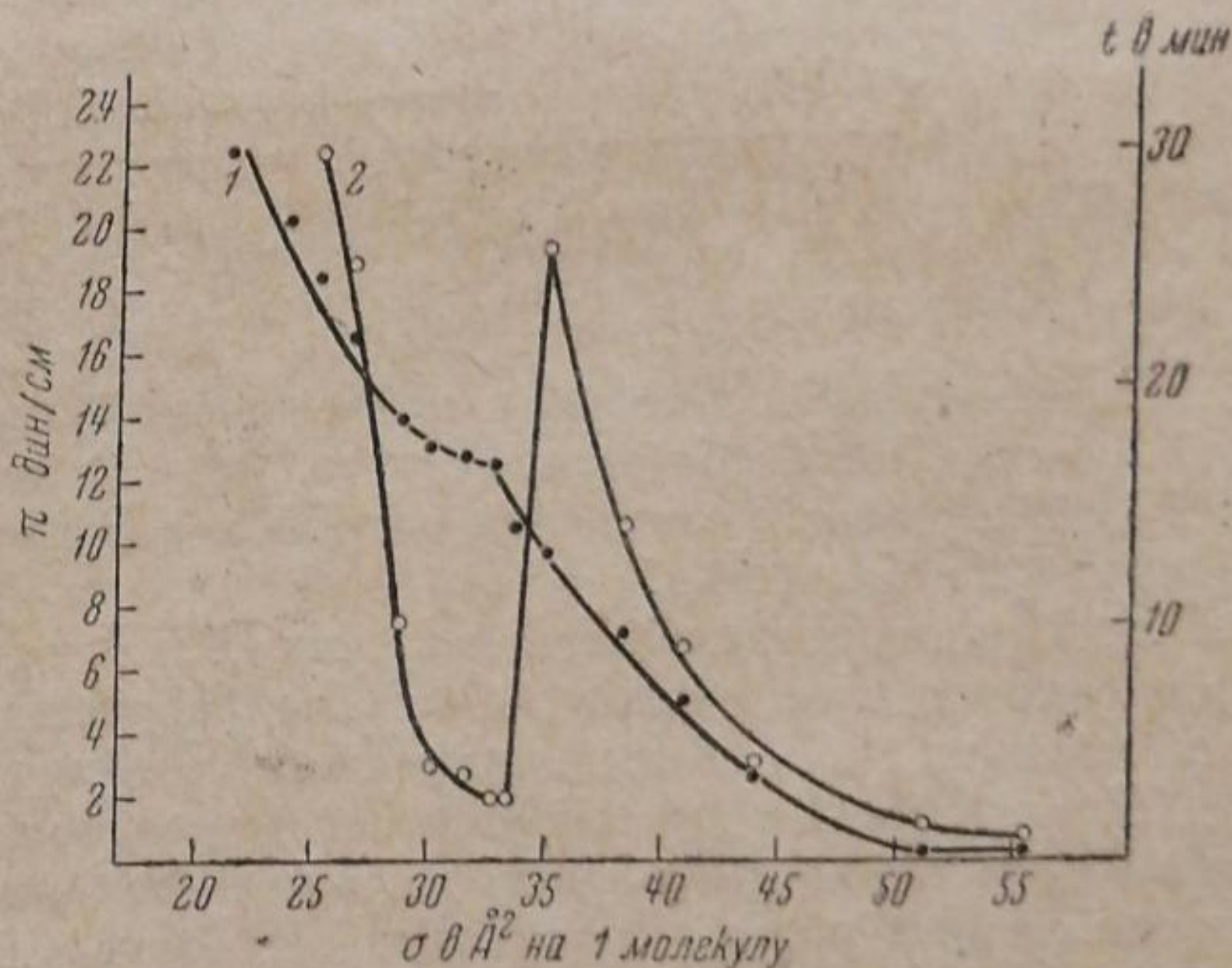


Рис. 1

насыщения, тем больше остающийся непройденным (после получасового ожидания) участок пути.

### Обсуждение результатов

На основе экспериментальных результатов можно, в дополнение к ранее высказанным нами утверждениям о структуре ненасыщенных пленок, добавить еще следующее.

Вязкость пленки не прямо пропорциональна ее концентрации. В случае пропорциональности вязкость росла бы с ростом плотности пленки, как это нами показано на рис. 2 для бинарной пленки (где островная система пленки разрушена ее составной частью — углеводородом).

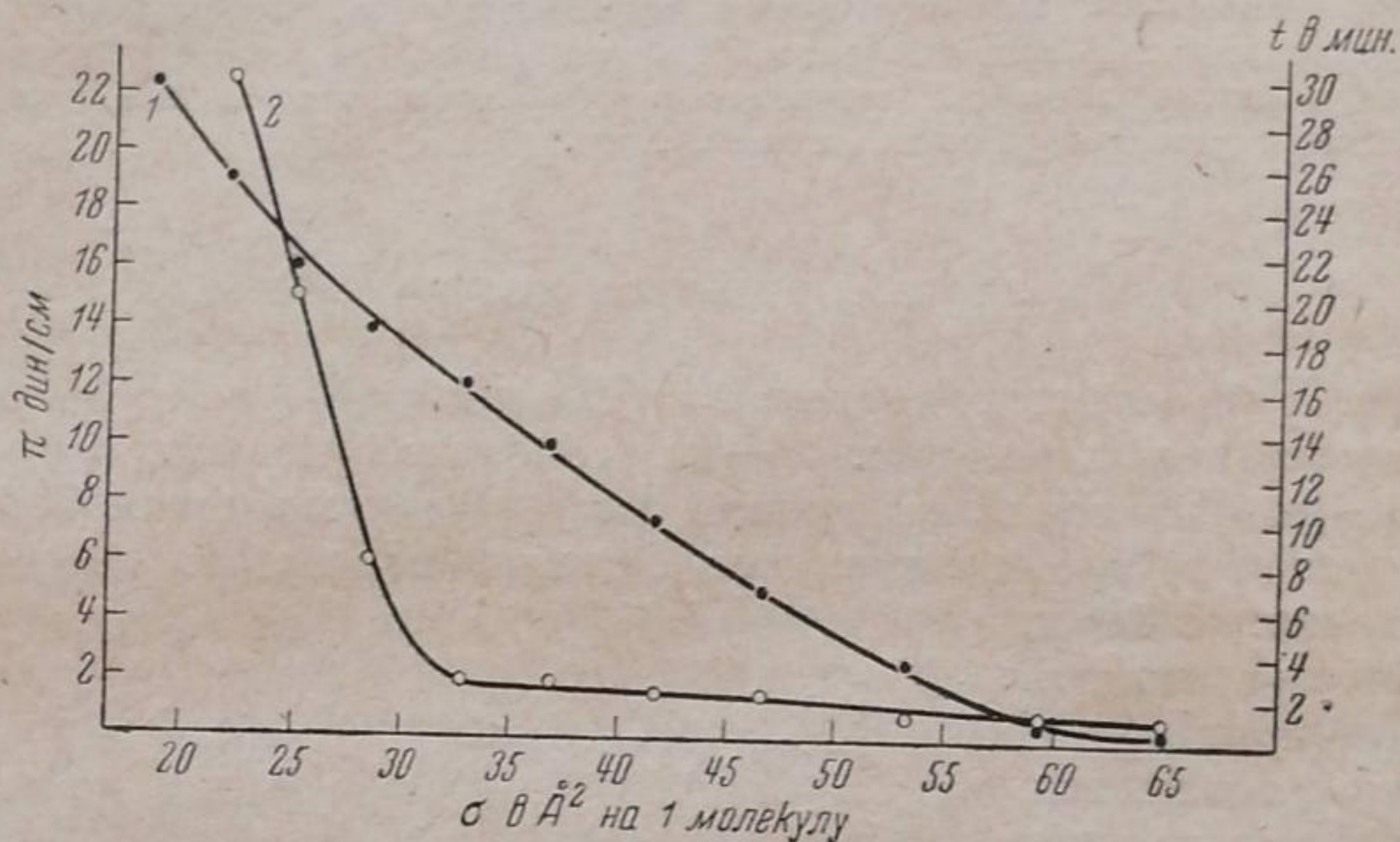


Рис. 2

Значительная вязкость в ненасыщенной пленке чистой миристиновой кислоты до перегиба кривой  $\pi = f(\sigma)$  обусловлена наличием в пленке островов: большое скопление островов совпадает с максимумом вязкости ненасыщенной пленки.

Резкое снижение вязкости пленки вблизи точки излома кривой  $\pi = f(\sigma)$  объясняется, повидимому, быстрым разрушением островов, вызванным уплотнением последних дальнейшим поджатием пленки.

Таким образом достигается тот же результат, что и в случае бинарной пленки, и вязкости пленок миристиновой кислоты и бинарной пленки после излома кривой  $\pi = f(\sigma)$  почти совпадают, что указывает на сходство их структуры.

Островная структура ненасыщенной пленки своими свойствами приближается к свойствам гидрофильных золь-мицелл, растворы которых, как известно, обладают большой вязкостью. Если последние перевести или приблизить к гидрофобному состоянию, то их вязкость резко снижается.

По аналогии можно сказать, что углеводород в бинарной пленке, разрушая ее островную структуру, тем самым как бы гидрофобизирует пленку, благодаря чему вязкость в ненасыщенной пленке до перегиба кривой значительно уменьшается.

Выводы о структуре ненасыщенной пленки, сделанные на основе изучения ее вязкости, совпадают с выводами, сделанными нами при изучении бинарных пленок и стабильности элементарной пены.

### Выводы

1. Предложен новый метод для измерения вязкости поверхностных пленок.
2. Показано наличие максимума вязкости в ненасыщенной пленке.

3. Показана связь между структурой ненасыщенной пленки, ее вязкостью и максимумом стабильности элементарной пены.

Ленинград  
Институт физических и химических  
исследований  
Лаборатория поверхностных явлений

Поступило в редакцию  
20 февраля 1940 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Rideal, Proc. Roy. Soc., A 109, 312, 1925.
2. E. Landt, M. Volmer, Z. physik. Chem., 122, 398, 1926.
3. С. Бреслер, Б. Талмуд, Д. Талмуд, Журнал физич. химии, 5, 596, 1934.
4. П. А. Ребиндер, Журнал физич. химии, 12, 373, 1938.



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

Н. Д. Литвинов

В первом сообщении [1] было указано, что применив интерполяционную формулу, можно аналитическим путем рассчитать константы  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$  в уравнениях Маргулеса для парциального давления насыщенного пара компонентов бинарной смеси. Там же были приведены и результаты проверки метода расчета по экспериментальному материалу Завидского [2]. Имея при расчете по указанному методу дело с интерполированной кривой, можно ожидать, что не всегда интерполированная кривая должным образом совпадет на интересующих нас участках с опытной кривой. Один из таких возможных случаев, когда азеотропная смесь лежит вне пределов концентраций от 5 до 95%, уже был рассмотрен в сообщении I [1]; там же указан способ применения метода расчета и к данному случаю.

Рассмотрим другие возможные случаи несовпадения интерполированной и опытной кривых.

Интерполированная кривая передается уравнением третьей степени относительно молярной дроби  $x$ , следовательно имеет максимум и минимум, иногда сливающиеся в одну точку перегиба. Проходя по четырем выбранным точкам, интерполированная кривая может или сливаться с опытной кривой вблизи этих точек (кривая  $ABFCDG$ , рис. 1) или дважды пересекать ее (кривая  $ABHCDF$ ). Последнее будет иметь место тогда, когда обе экстремальные точки или точка перегиба будут лежать в пределах концентрации от  $x=0$  до  $x=1$ . Очевидно, что если имеет место пересечение кривых, то тангенсы углов наклона касательных в их концах будут сильно отличными друг от друга. Наличие же одной экстремальной точки в этих пределах не мешает расчету. Практически пересечение кривых встречается очень редко (из 27 проведенных расчетов только в одном кривые пересеклись); однако, это случай возможный и поэтому окончательному расчету констант Маргулеса должно предшествовать исследование интерполированной кривой на положение максимума, минимума и точки перегиба. Это не представляет затруднений, так как мы имеем дело с уравнением третьей степени. Если исследование показывает, что кривые должны пересечься, то приходится ввести в расчет дополнительно еще одну опытную точку, расположив ее между теми точками, в которых происходит пересечение. Поскольку безразлично, по какому из компонентов считать молярную дробь  $x$ , то можно заранее составить интерполяционную формулу, если заранее же установить координаты всех пяти опытных точек. Приняв за координаты точек следующие:

$$\begin{array}{cccccc} \pi_1 = P_1 & & \pi_2 & & \pi_3 & & \pi_4 & & \pi_5 = P_2 \\ x = 1,0 & & x = 0,975 & & x = 0,95 & & x = 0,05 & & x = 0,0 \end{array}$$

получаем по Лагранжу уравнение интерполированной кривой:

$$\pi' = \frac{P_1 - 2,10672 \cdot \pi_2 + 1,11111 \cdot \pi_3 - 0,03003 \cdot \pi_4 + 0,02564 \cdot P_2}{0,0011875} \cdot x^4 - \frac{1,975 \cdot P_1 - 4,21344 \cdot \pi_2 + 2,25 \cdot \pi_3 - 0,08784 \cdot \pi_4 + 0,07628 \cdot P_2}{0,0011875} \cdot x^3 + \frac{1,0225 \cdot P_1 - 2,20679 \cdot \pi_2 + 1,19305 \cdot \pi_3 - 0,08562 \cdot \pi_4 + 0,07686 \cdot P_2}{0,0011875} \cdot x^2 - \frac{0,04631 \cdot P_1 - 0,10007 \cdot \pi_2 + 0,05416 \cdot \pi_3 - 0,02781 \cdot \pi_4 + 0,02740 \cdot P_2}{0,0011875} \cdot x + P_2 \quad (1)$$

Это уравнение намного сложнее уравнения (5), приведенного в сообщении I [1]; кроме того, благодаря малой величине знаменателя, всякая погрешность опыта или расчета сильнее сказывается на окончательном результате. Тем не менее, в тех исключительных случаях, когда кривые пересекаются, уравнением (1) можно с успехом пользоваться.

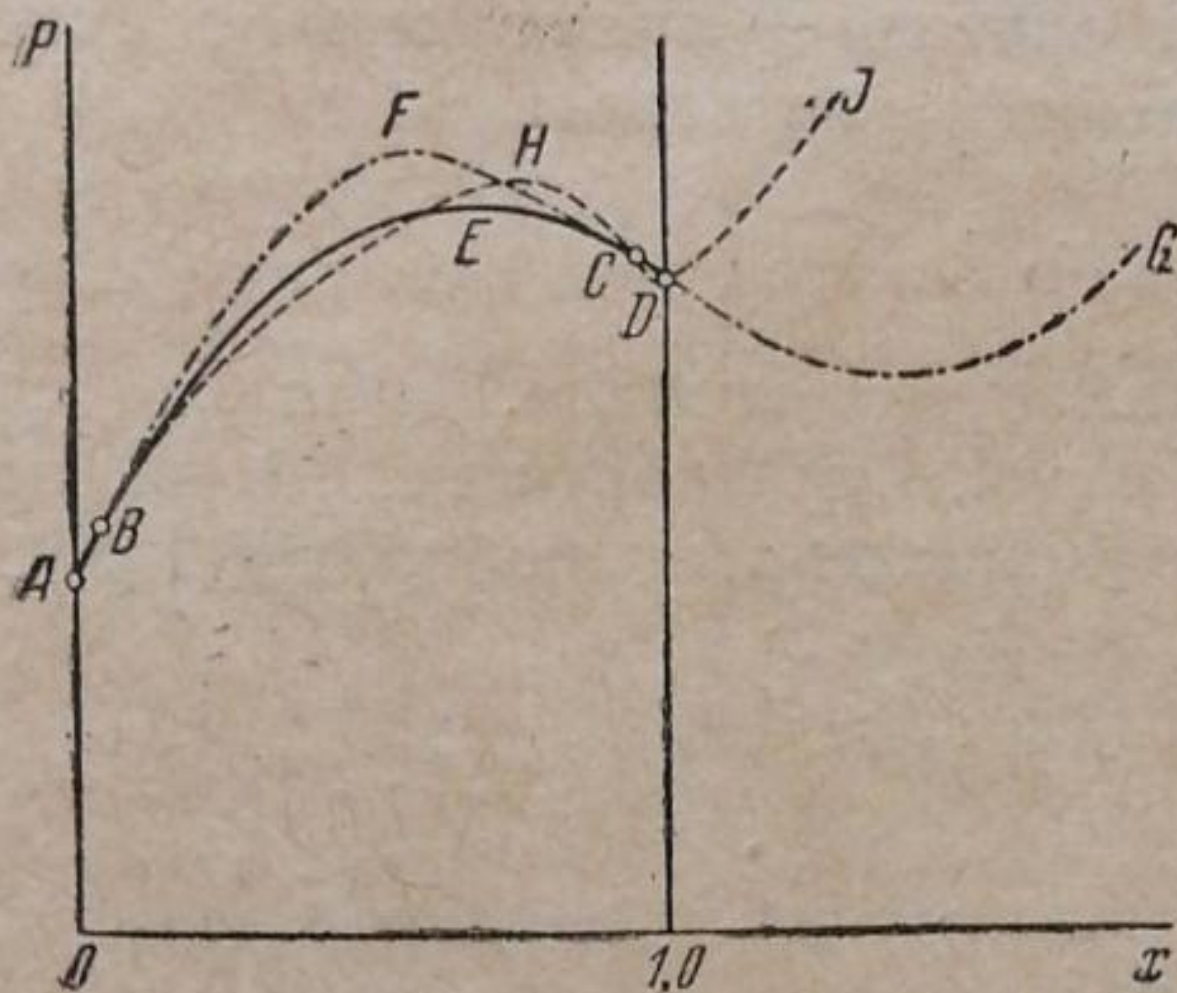


Рис. 1

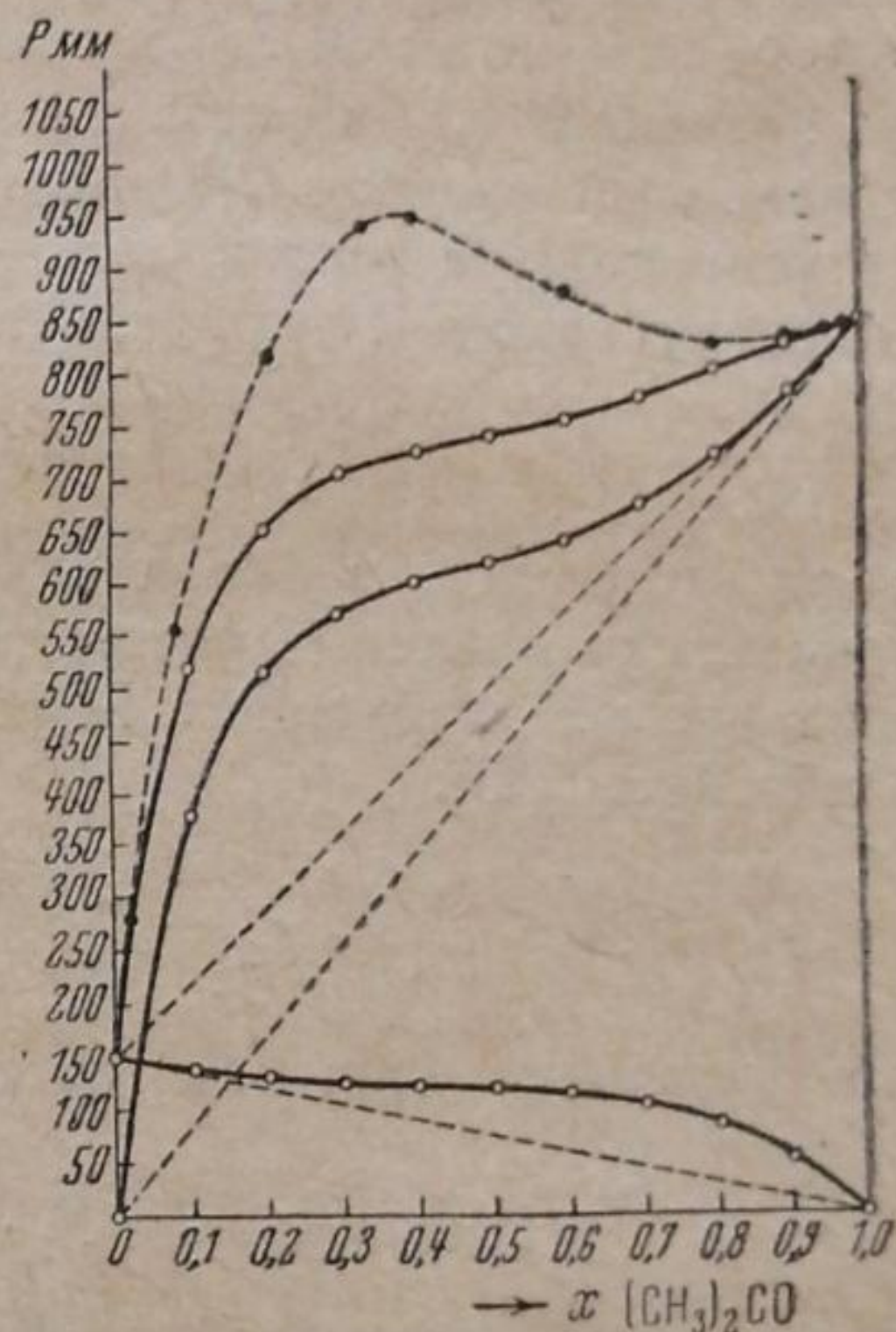


Рис. 2.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $60^\circ \text{C}$ .  
 -•-  $\pi' = f(x)$ ; -o- рассчитанные кривые

Единственный встретившийся до сего времени факт пересечения кривых имел место при расчете парциальных давлений насыщенного пара смеси ацетон + вода. Результаты расчета с применением формулы (1) приведены в табл. 1 и на графике (рис. 2), на котором, кроме рассчитанных кривых парциальных и общего давлений, приведена и интерполированная кривая  $\pi' = f(x)$ . В последнем столбце табл. 1 приведены опытные значения общего давления смеси, полученные Шрейнемакерсом [3] и интерполированные для соответствующих значений  $x$ .

Давление дано в миллиметрах Hg.

Из табл. 1 видно, что совпадения между рассчитанными и опытными значениями удовлетворительны. Наибольшее отклонение наблюдается при  $x = 0,6$ , где разница составляет 17,5 мм или 2,24%.

Таким образом выражение (1) в качестве уравнения, применяемого в исключительных случаях, может считаться вполне приемлемым.

Расчет по интерполяционным уравнениям хотя и приводит к хорошим результатам, все же несколько громоздок и потому желательно найти более простой метод. Одним из возможных решений поставленной

Таблица 1  
Ацетон + вода;  $t = 60^\circ \text{C}$

| $x$<br>по ацетону | $\rho$<br>ацетона | $\rho$<br>воды | $\pi$<br>рассчитанное | $\pi$<br>опытное |
|-------------------|-------------------|----------------|-----------------------|------------------|
| 0,0               | —                 | —              | —                     | 149              |
| 0,05              | —                 | —              | —                     | 380              |
| 0,1               | 380,5             | 137,2          | 517,7                 | 520              |
| 0,2               | 527,5             | 130,1          | 657,6                 | 660              |
| 0,3               | 583,5             | 126,0          | 709,5                 | 710              |
| 0,4               | 607,8             | 123,3          | 731,1                 | 735              |
| 0,5               | 625,0             | 120,6          | 745,6                 | 758              |
| 0,6               | 646,9             | 115,6          | 762,5                 | 780              |
| 0,7               | 678,2             | 105,7          | 783,9                 | 800              |
| 0,8               | 723,0             | 89,1           | 812,1                 | 820              |
| 0,9               | 783,0             | 53,9           | 836,9                 | 837              |
| 0,95              | —                 | —              | —                     | 850              |
| 1,0               | —                 | —              | —                     | 860              |

задачи будет следующее. Пусть имеется смесь двух жидкостей — 1-й и 2-й, состав которой обозначим через молярную дробь 1-й жидкости  $x$ . При значении  $x$ , близком к единице, смесь можно рассматривать как разбавленный раствор 2-й жидкости в 1-й; тогда парциальное давление насыщенного пара 1-й жидкости — растворителя — может быть подсчитано по первому закону Рауля для разбавленных растворов:

$$p_1 = P_1 \cdot x_1,$$

где по условию  $x_1$  — величина, близкая к единице. Для подсчета парциального давления насыщенного пара 2-й жидкости в этой же смеси воспользуемся уравнением Маргулеса [приведено в сообщении I [1] под обозначением (2)]:

$$p_2 = P_2 (1 - x_1) e^{\frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3}$$

Общее давление пара этой смеси будет:

$$\pi_{x_1} = p_1 + p_2 = P_1 \cdot x_1 + P_2 (1 - x_1) e^{\frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3} \quad (2)$$

Наоборот, смесь, у которой значение  $x$  близко к нулю, можно рассматривать как разбавленный раствор 1-й жидкости во 2-й. Тогда для 2-й жидкости — растворителя имеем по Раулю:

$$p_2' = P_2 (1 - x_2),$$

где по условию  $x_2$  — величина, близкая к нулю. Для выражения парциального давления 1-й жидкости опять воспользуемся уравнением Маргулеса:

$$p_1' = P_1 \cdot x_2 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} (1 - x_2)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1 - x_2)^3}$$

Общее давление пара этой смеси будет:

$$\pi_{x_2} = p_2' + p_1' = P_2 (1 - x_2) + P_1 \cdot x_2 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} (1 - x_2)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1 - x_2)^3} \quad (3)$$

Преобразуя уравнения (2) и (3) и логарифмируя их, получим:

$$\left. \begin{aligned} \ln [\pi_{x_1} - P_1 x_1] &= \ln P_2 + \ln (1 - x_1) + \frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3 \\ \ln [\pi_{x_2} - P_2 (1 - x_2)] &= \ln P_1 + \ln x_2 + \frac{\alpha_2}{2} (1 - x_2)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1 - x_2)^3 \end{aligned} \right\} (3a)$$

Учитывая, что по Маргулесу:

$$\beta_2 = a_2 + a_3 \quad \text{и} \quad \beta_3 = -a_3$$

и исключая  $\frac{a_2}{2}$  из (3а), получаем:

$$\begin{aligned} & (1-x_2)^2 \ln [\pi_{x_1} - P_1 x_1] - x_1^2 \ln [\pi_{x_2} - P_2(1-x_2)] = \\ & = (1-x_2)^2 \left[ \ln P_2 + \ln(1-x_1) + \frac{a_3}{2} x_1^2 - \frac{a_3}{3} x_1^3 \right] - x_1^2 \left[ \ln P_1 + \right. \\ & \quad \left. + \ln x_2 + \frac{a_3}{3} (1-x_2)^3 \right]. \end{aligned}$$

До сего времени указывалось только, что  $x_1$  — величина близкая к 1, а  $x_2$  — близкая к 0. Для упрощения дальнейших преобразований конкретизируем обе эти концентрации. По виду последнего равенства желательно, чтобы имело место соотношение  $x_1 = (1-x_2)$ ; тогда:

$$\frac{a_3}{3} = -\frac{4,606}{4x_1^3 - 3x_1^2} \lg \frac{[\pi_{x_1} - P_1 \cdot x_1] \cdot P_1}{[\pi_{x_2} - P_2 \cdot x_1] \cdot P_2}; \quad (4)$$

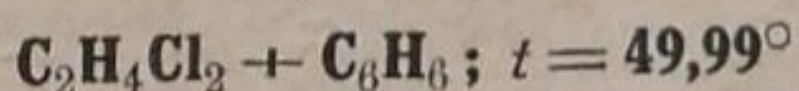
$$\frac{a_2}{2} = \frac{2,303}{x_1^2} \lg \frac{[\pi_{x_2} - P_2 \cdot x_1]}{P_1 \cdot x_2} - x_1 \cdot \frac{a_3}{3}. \quad (5)$$

По причинам, уже изложенным в сообщении I [1], удобно положить  $x_1 = 0,95$  и соответственно  $x_2 = 0,05$ . Тогда:

$$\frac{a_3}{3} = -6,3794 \lg \frac{[\pi_{0,95} - P_1 \cdot 0,95] \cdot P_1}{[\pi_{0,05} - P_2 \cdot 0,95] \cdot P_2}; \quad (6)$$

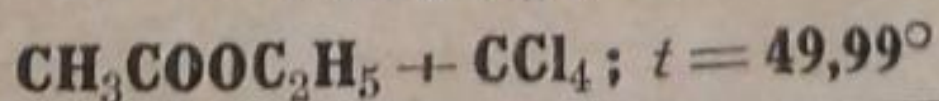
$$\frac{a_2}{2} = 2,5518 \lg \frac{[\pi_{0,05} - P_2 \cdot 0,95]}{P_1 \cdot 0,05} - 0,95 \cdot \frac{a_3}{3}. \quad (7)$$

Таблица 2



| x<br>по<br>$C_2H_4Cl_2$ | Опытные данные Завидского |              |       | Рассчитанные по формулам (6) и (7) |              |       |
|-------------------------|---------------------------|--------------|-------|------------------------------------|--------------|-------|
|                         | $P_{C_2H_4Cl_2}$          | $P_{C_6H_6}$ | $\pi$ | $P_{C_2H_4Cl_2}$                   | $P_{C_6H_6}$ | $\pi$ |
| 0,1500                  | 33,6                      | 230,2        | 263,8 | 35,6                               | 227,8        | 263,4 |
| 0,2927                  | 70,2                      | 189,1        | 259,3 | 69,4                               | 189,7        | 259,1 |
| 0,4156                  | 98,6                      | 156,1        | 254,7 | 98,3                               | 156,9        | 255,2 |
| 0,5215                  | 123,1                     | 128,2        | 251,3 | 123,3                              | 128,5        | 251,8 |
| 0,6566                  | 155,0                     | 92,3         | 247,3 | 155,2                              | 92,3         | 247,5 |
| 0,7542                  | 178,1                     | 66,0         | 244,1 | 178,2                              | 66,1         | 244,3 |
| 0,9206                  | 217,2                     | 21,5         | 238,7 | 217,5                              | 21,4         | 238,9 |

Таблица 3



| x<br>по<br>$CH_3COOC_2H_5$ | Опытные данные Завидского |             |       | Рассчитанные по формулам (6) и (7) |             |       |
|----------------------------|---------------------------|-------------|-------|------------------------------------|-------------|-------|
|                            | $P_{CH_3COOC_2H_5}$       | $P_{CCl_4}$ | $\pi$ | $P_{CH_3COOC_2H_5}$                | $P_{CCl_4}$ | $\pi$ |
| 0,0920                     | 34,2                      | 278,1       | 312,3 | 34,3                               | 278,8       | 313,1 |
| 0,1972                     | 66,0                      | 249,2       | 315,2 | 68,1                               | 249,8       | 317,9 |
| 0,3269                     | 104,4                     | 214,4       | 318,8 | 104,8                              | 215,0       | 319,8 |
| 0,5984                     | 175,0                     | 136,5       | 311,5 | 174,5                              | 139,0       | 313,5 |
| 0,7481                     | 213,2                     | 90,1        | 303,3 | 212,6                              | 91,8        | 304,4 |
| 0,8488                     | 239,7                     | 56,2        | 295,9 | 239,1                              | 57,1        | 296,2 |

Таким образом константы Маргулеса могут быть выражены через давления насыщенного пара чистых компонентов смеси и через общее давление насыщенного пара двух смесей с концентрациями  $x=0,95$  и  $x=0,05$ . По найденным константам можно рассчитать парциальные, следовательно, и общее давления пара смеси любой концентрации.

Таблица 4  
 $\text{CS}_2 + \text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ ;  $t = 35,17^\circ$

| x<br>по<br>$\text{CS}_2$ | Опытные данные Завидского |                                   |       | Рассчитанные по формулам (6) и (7) |                                   |       |
|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-------|------------------------------------|-----------------------------------|-------|
|                          | $P_{\text{CS}_2}$         | $P_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}$ | $\pi$ | $P_{\text{CS}_2}$                  | $P_{\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2}$ | $\pi$ |
| 0,1059                   | 112,9                     | 526,5                             | 639,4 | 109,4                              | 529,1                             | 638,5 |
| 0,2728                   | 237,0                     | 449,1                             | 686,1 | 235,9                              | 448,6                             | 684,5 |
| 0,3907                   | 299,5                     | 400,8                             | 700,3 | 298,0                              | 400,3                             | 698,3 |
| 0,4542                   | 325,6                     | 377,9                             | 703,5 | 324,5                              | 377,1                             | 701,6 |
| 0,3562                   | 357,2                     | 344,1                             | 701,3 | 353,8                              | 345,7                             | 699,5 |
| 0,6780                   | 394,8                     | 281,2                             | 686,0 | 397,1                              | 288,9                             | 686,0 |
| 0,7904                   | 440,8                     | 222,5                             | 663,3 | 431,1                              | 229,3                             | 660,4 |
| 0,9153                   | 483,4                     | 117,1                             | 600,5 | 475,7                              | 122,8                             | 598,5 |
| 0,9599                   | 500,0                     | 62,3                              | 562,3 | 495,0                              | 65,3                              | 560,3 |

Таблица 5  
 $\text{CS}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ;  $t = 35,17^\circ$

| x<br>по<br>$\text{CS}_2$ | Опытные данные Завидского |                                |       | Рассчитанные по формулам (6) и (7) |                                |       |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------|------------------------------------|--------------------------------|-------|
|                          | $P_{\text{CS}_2}$         | $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ | $\pi$ | $P_{\text{CS}_2}$                  | $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ | $\pi$ |
| 0,0670                   | 119,7                     | 327,8                          | 447,5 | 118,9                              | 322,0                          | 440,9 |
| 0,1212                   | 191,7                     | 313,5                          | 505,2 | 198,5                              | 305,9                          | 504,4 |
| 0,2080                   | 283,9                     | 283,4                          | 567,3 | 296,4                              | 283,8                          | 580,2 |
| 0,3551                   | 361,3                     | 262,1                          | 623,4 | 390,5                              | 257,1                          | 647,6 |
| 0,4530                   | 394,2                     | 247,6                          | 641,8 | 419,4                              | 246,2                          | 665,6 |
| 0,5730                   | 420,3                     | 232,2                          | 652,5 | 434,2                              | 239,0                          | 673,2 |
| 0,6713                   | 438,0                     | 217,0                          | 655,0 | 440,2                              | 235,1                          | 675,3 |
| 0,8280                   | 464,9                     | 180,2                          | 645,1 | 456,8                              | 210,0                          | 666,8 |
| 0,9242                   | 490,0                     | 120,3                          | 610,3 | 480,7                              | 142,1                          | 622,8 |
| 0,9620                   | 500,8                     | 73,4                           | 574,2 | 494,8                              | 86,2                           | 581,0 |

Таблица 6  
 $\text{CHCl}_3 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ;  $t = 35,17^\circ$

| x<br>по<br>$\text{CHCl}_3$ | Опытные данные Завидского |                                |       | Рассчитанные по формулам (6) и (7) |                                |       |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------|------------------------------------|--------------------------------|-------|
|                            | $P_{\text{CHCl}_3}$       | $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ | $\pi$ | $P_{\text{CHCl}_3}$                | $P_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$ | $\pi$ |
| 0,1853                     | 31,9                      | 275,4                          | 307,3 | 29,2                               | 274,3                          | 303,5 |
| 0,2910                     | 55,4                      | 230,3                          | 285,7 | 50,0                               | 229,7                          | 279,7 |
| 0,3966                     | 83,7                      | 183,7                          | 267,4 | 79,5                               | 183,9                          | 263,4 |
| 0,4930                     | 111,5                     | 144,2                          | 255,7 | 109,1                              | 142,6                          | 251,7 |
| 0,5143                     | 117,8                     | 135,0                          | 252,8 | 116,1                              | 133,9                          | 250,0 |
| 0,6610                     | 169,6                     | 79,2                           | 248,8 | 169,2                              | 78,1                           | 247,3 |
| 0,7997                     | 224,4                     | 37,5                           | 261,9 | 225,7                              | 36,6                           | 262,3 |
| 0,9175                     | 267,1                     | 13,0                           | 280,1 | 266,5                              | 11,7                           | 278,2 |

Описанный метод расчета давлений насыщенного пара был проверен на пяти смесях, экспериментально изученных Завидским [2]. Результаты этой проверки приведены в табл. 2, 3, 4, 5 и 6, где давление дано в миллиметрах Hg. Расчет этих же смесей по первому методу дан в сообщении I [1].

Как видно из приведенных таблиц, совпадения между рассчитанными и опытными значениями парциальных и общего давлений достаточно хорошие, причем совпадение тем лучше, чем больше свойства смесей приближаются к идеальным. Смесь  $C_2H_4Cl_2 + C_6H_6$  на всем интервале концентраций практически ведет себя как идеальная и для нее действительно расхождения между опытом и расчетом не превышают десятых долей миллиметра. Значительно хуже получается совпадение для смесей, сильно отличающихся от идеальных. Так например, у смеси  $CS_2 + CH_3COCH_3$  расхождения в отдельных случаях ( $p_{CS_2}$  для  $x=0,3551$ ) достигают почти 30 мм, что составляет примерно 8,3% от опытной величины. Такой результат станет вполне понятным, если вспомнить, что для определения констант Маргулеса были привлечены законы идеальных растворов Рауля и такое, сравнительно большое, несовпадение опытных и рассчитанных величин может быть объяснено тем, что поведение смеси  $CS_2 + CH_3COCH_3$ , даже при концентрации в 5%, уже сильно отклоняется от поведения идеальной смеси. Отсюда вытекает и способ уточнения расчетных формул путем уменьшения концентраций смесей, с которыми производятся основные опыты. Выберем, например, следующие концентрации  $x=0,99$  и соответственно  $x=0,01$ . Подставив эти значения в формулы (4) и (5) получим

$$\frac{\alpha_3}{3} = -4,89531 \lg \frac{[\pi_{0,99} - 0,99 \cdot P_1] \cdot P_1}{[\pi_{0,01} - 0,99 \cdot P_2] \cdot P_2}, \quad (8)$$

$$\frac{\alpha_2}{2} = 2,34976 \lg \frac{[\pi_{0,01} - 0,99 \cdot P_2]}{P_1 \cdot 0,01} - 0,99 \frac{\alpha_3}{3}. \quad (9)$$

Результаты расчета давлений по формулам (8) и (9) приведены в табл. 7

Таблица 7  
 $CS_2 + CH_3COCH_3; t = 35,17^\circ$

| x<br>по<br>CS <sub>2</sub> | Опытные данные Завидского   |   |       | Рассчитанные по формулам (8) и (9) |   |       |
|----------------------------|-----------------------------|---|-------|------------------------------------|---|-------|
|                            | P <sub>CS<sub>2</sub></sub> | P <sub>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></sub> | π     | P <sub>CS<sub>2</sub></sub>        | P <sub>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></sub> | π     |
| 0,0670                     | 119,7                       | 327,8                                       | 447,5 | 119,0                              | 322,2                                       | 441,2 |
| 0,1212                     | 191,7                       | 313,5                                       | 505,2 | 197,5                              | 306,2                                       | 503,7 |
| 0,2085                     | 283,9                       | 283,4                                       | 567,3 | 293,5                              | 283,9                                       | 577,4 |
| 0,3551                     | 361,3                       | 262,1                                       | 623,4 | 286,3                              | 256,4                                       | 642,7 |
| 0,4530                     | 394,2                       | 247,6                                       | 641,8 | 415,8                              | 244,1                                       | 659,9 |
| 0,5730                     | 420,3                       | 232,2                                       | 652,5 | 432,7                              | 234,2                                       | 666,9 |
| 0,6713                     | 438,0                       | 217,0                                       | 655,0 | 441,1                              | 227,0                                       | 668,1 |
| 0,8280                     | 464,9                       | 180,2                                       | 645,1 | 461,0                              | 195,9                                       | 656,9 |
| 0,9242                     | 490,0                       | 120,3                                       | 610,3 | 486,6                              | 128,7                                       | 615,3 |
| 0,9620                     | 500,8                       | 73,4  | 574,2 | 501,0                              | 75,0  | 576,0 |

Давление дано в миллиметрах Hg.

Результат расчета несколько улучшился по сравнению с предыдущим, приведенным в таб. 5, однако еще недостаточно. Еще большее уменьшение концентрации исходных смесей вызовет значительные экспериментальные трудности. Поэтому можно рекомендовать пользо-

ваться формулами (6) и (7) для расчета констант Маргулеса, в случае если имеем дело со смесями, поведение которых не очень сильно отличается от поведения идеальных смесей. При этом формулы (6) и (7) лучше удовлетворяют опыту, чем формула (5), приведенная в сообщении [1]. Наоборот, если смеси сильно отличаются от идеальных, то рекомендуется пользоваться указанной формулой (5).

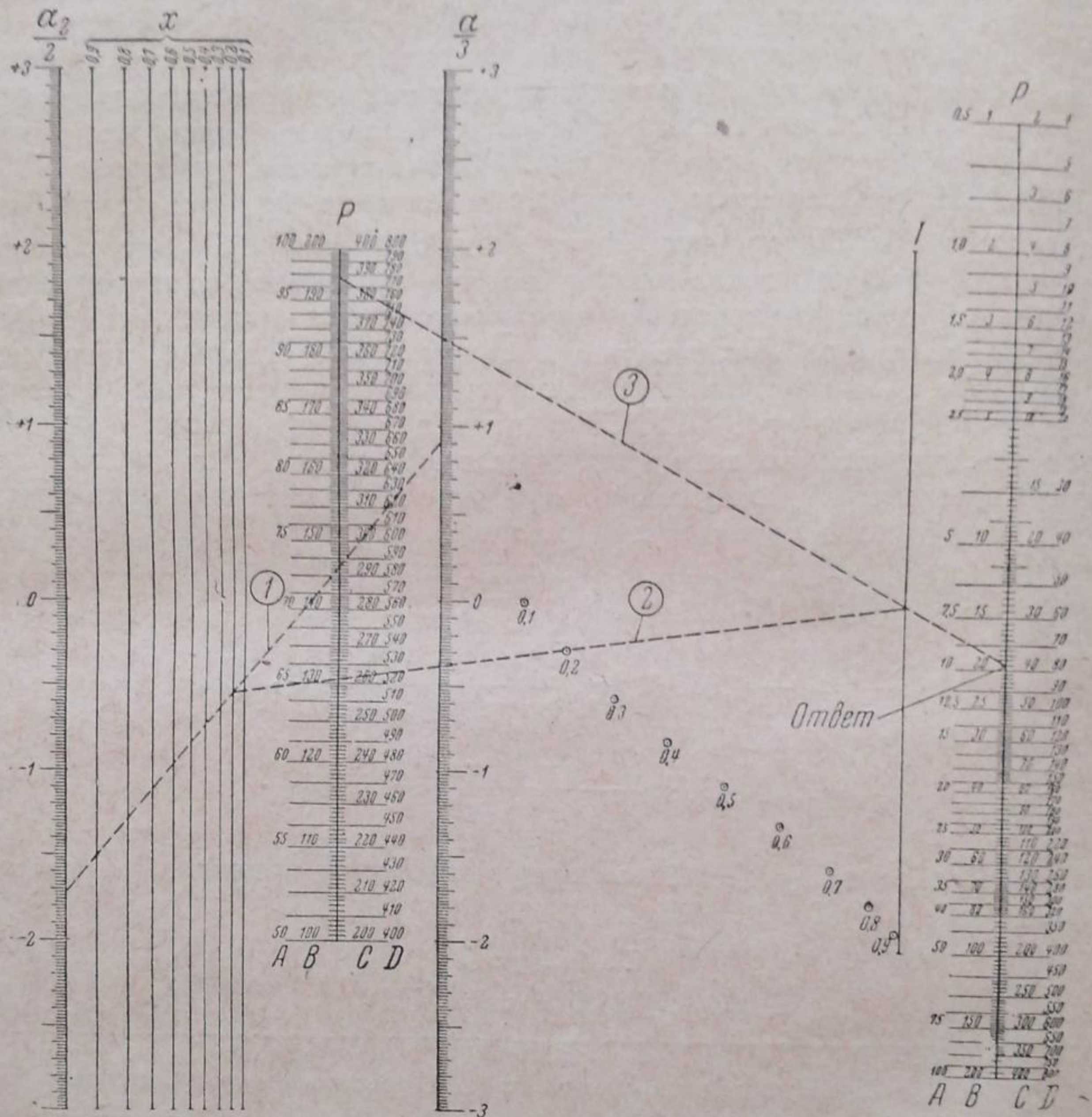


Рис. 3. Номограмма для расчета парциального давления насыщенного пара по Маргулесу

$$p = P \cdot x e^{\frac{\alpha_2}{2} (1-x)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1-x)^3}$$

После того как константы Маргулеса тем или иным методом определены, приступают к расчету парциальных давлений пара компонентов смеси. Чтобы построить полную диаграмму, приходится рассчитать парциальные давления для целого ряда концентраций: обычно удобнее всего взять значения  $x$  через каждую десятую, т. е. 0,1; 0,2; 0,3 и т. д. Таким образом для парциального давления каждого вещества приходится сделать 9 расчетов, а всего в два раза больше, т. е. 18. Это все сравнительно трудоемкие процессы, особенно если расчет производится в массовом масштабе; поэтому желательно ввести некоторые упрощения. С этой целью была составлена номограмма, представленная на рис. 3. Поскольку указанный рисунок дан в небольшом масштабе, то практически по нему производить расчет нельзя. Поэтому целесообразно дать описание построения номограммы с тем, чтобы при желании ее всегда можно было воспроизвести в нужном масштабе.

Основой номограммы являются две прямые вертикальные линии  $\frac{a_2}{2}$  и  $\frac{a_3}{3}$  длиной по 300 мм, помещенные на расстоянии 110 мм друг от друга. Верхние, а также и нижние концы этих линий находятся на одной высоте. Линии  $\frac{a_2}{2}$  и  $\frac{a_3}{3}$  разделены на миллиметры и имеют шкалы от  $-3$  (внизу) до  $+3$  (вверху), т. е. каждый миллиметр равен 0,02.

Между этими основными линиями, параллельно им, расположены девять линий, без делений, такой же длины, как и основные линии, для значений молярной дроби от  $x=0,1$  до  $x=0,9$ . Положение этих линий можно определить удаленностью их от оси  $\frac{a_3}{3}$ .

Влево же от оси  $\frac{a_3}{3}$ , параллельно ей, расположена ось  $P$ . Эта ось длиной 200 мм помещается на расстоянии 30 мм влево от оси  $\frac{a_3}{3}$ , при этом ее концы приходятся против значений  $+2$  и  $-2$  на линии  $\frac{a_3}{3}$ . Ось  $P$  разделена

логарифмической шкалой на 40 участков, увеличивающихся по длине книзу. Каждый участок разделен логарифмически на 5 частей. О шкалах на этой оси будет сказано ниже.

| Точки | Расстояние от $\frac{a_3}{3}$ в мм | Значение $\frac{a_3}{3}$ |
|-------|------------------------------------|--------------------------|
| 0,1   | 24,5                               | 0,00                     |
| 0,2   | 37,0                               | -0,30                    |
| 0,3   | 51,3                               | -0,56                    |
| 0,4   | 67,0                               | -0,81                    |
| 0,5   | 84,0                               | -1,06                    |
| 0,6   | 100,2                              | -1,29                    |
| 0,7   | 114,6                              | -1,53                    |
| 0,8   | 126,0                              | -1,73                    |
| 0,9   | 133,0                              | -1,89                    |

| $x$ | Расстояние влево от оси $\frac{a_3}{3}$ в мм |
|-----|--|
| 0,1 | 57,8   |
| 0,2 | 61,0   |
| 0,3 | 64,8   |
| 0,4 | 68,5   |
| 0,5 | 73,0   |
| 0,6 | 78,1   |
| 0,7 | 84,2   |
| 0,8 | 91,7   |
| 0,9 | 100,8  |

Вправо от оси  $\frac{a_3}{3}$  такой же длины, как и ось  $P$ , и на равной с ней высоте помещена вспомогательная вертикальная линия  $I$ , не имеющая делений и отстоящая от линии  $\frac{a_3}{3}$  на расстоянии 135 мм.

Между осью  $\frac{a_3}{3}$  и вспомогательной линией  $I$  имеется 9 точек, соответствующих девяти значениям молярной дроби  $x$ . Положение этих точек можно определить координатами, беря за абс-

циссу расстояния от оси  $\frac{a_3}{3}$  и за ординату значения  $\frac{a_3}{3}$ . Тогда

Наконец, последняя ось — парциальных давлений  $p$  помещена с правой стороны от линии  $\frac{a_3}{3}$  на расстоянии 164 мм. Эта ось вертикальная, прямая линия длиной 270 мм, и имеет деления логарифмической шкалы, уменьшающиеся книзу. Средина оси  $p$  находится на высоте 0 шкалы  $\frac{a_3}{3}$ .

Оси  $P$  и  $p$  имеют по 4 шкалы  $A, B, C$  и  $D$ . Выбрав на оси  $P$  шкалу, содержащую нужное значение давления, ответ прочитывают на одноименной шкале  $p$ . Шкалы имеют следующие значения:

| На оси $P$ |              | На оси $p$ |               |
|------------|--------------|------------|---------------|
| $A$        | от 50 до 100 | $A$        | от 0,5 до 100 |
| $B$        | " 100 " 200  | $B$        | " 1 " 200     |
| $C$        | " 200 " 400  | $C$        | " 2 " 400     |
| $D$        | " 400 " 800  | $D$        | " 4 " 800     |

Значения  $P$  увеличиваются снизу вверх, значения  $p$  увеличиваются сверху вниз.



Номограмма пригодна и в том случае, если приходится вести расчет при значениях  $P$ , выходящих за интервал от 50 до 800, для этого нужно только одну из шкал  $P$  увеличить или уменьшить в нужное число раз; тогда на соответствующей шкале  $p$  получится ответ, который также надо во столько же раз увеличить или уменьшить.

Способ пользования номограммой указан на рис. 3. Расчет по этой номограмме сводится к трем операциями, к трем наложениям линейки, что при некотором навыке делается довольно быстро и тем самым значительно сокращается время, потребное на расчеты.

Описанная номограмма позволяет вести расчет с достаточной степенью точности. Отклонения от значения  $p$ , вычисленного алгебраическим путем, не превышают  $1 - 1,5\%$ .

Поступило в редакцию  
23 февраля 1940 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Литвинов, Журнал физич. химии, 13, 119, 1939.
2. Zawidzki, Z. physik Chem., 35, 129, 1900.
3. Schreinemakers, Z. physik. Chem., 39, 485, 1902.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ. О РАВНОВЕСИИ ГИДРОЛИЗА ФТОРИСТОГО КРЕМНИЯ

И. Г. Рысс

В течение последнего времени опубликован ряд исследований, определивших важнейшие молекулярные константы фтористого кремния. Из этих данных могут быть вычислены приближенные значения термодинамических констант  $\text{SiF}_4$ .

Броквей и Волл [1] и независимо от них Брауне и Пиннов [2] изучили<sup>1</sup> рассеяние электронов в газообразном фтористом кремнии и пришли к выводу, что молекула  $\text{SiF}_4$ , как и следовало ожидать, обладает структурой правильного тетраэдра. Вычисленное ими межатомное расстояние  $\text{Si}-\text{F}$  равно  $r = 1,54 \text{ \AA}$  [1] или  $1,55 \text{ \AA}$  [2]. Из этих данных легко вычисляется момент инерции  $J$  молекулы (принимая атомный вес фтора равным  $A_{\text{F}} = 19,00$  и число Авогардо  $N = 6,061 \cdot 10^{23}$ ):

$$J_1 = J_2 = J_3 = \frac{8 A_{\text{F}} r^2}{3 N} = 198,3 \cdot 10^{-40} \quad \text{или} \quad 200,9 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2.$$

Определенная Молесом и Торалем [4] предельная плотность  $\text{SiF}_4$  соответствует молекулярному весу  $M = 104,085$ , откуда авторы вычислили  $A_{\text{F}} = 19,005$ , или, принимая по Гонигшмидту  $A_{\text{Si}} = 28,104$ ,  $A_{\text{F}} = 18,995$ . Принятие этих величин вносит гораздо меньшее изменение в расчеты, чем выбор того или иного значения  $r$ .

При изучении раман-спектра жидкого и газообразного  $\text{SiF}_4$  Иост, Лассетр и Гросс [5] обнаружили одну активную линию с  $\omega = 800 \text{ см}^{-1}$ , которую они обозначили как колебание  $\omega_1$ . Из соотношений между частотами основных колебаний для других тетрагалогенидов они вычислили приближенные значения  $\omega_2 = 285$ ,  $\omega_3 = 1000$  и  $\omega_4 = 431 \text{ см}^{-1}$ .

Бейли, Хэл и Томпсон [6] исследовали инфракрасный спектр поглощения  $\text{SiF}_4$ . Наиболее интенсивная полоса ( $\omega = 1022 \text{ см}^{-1}$ ) была идентифицирована ими с  $\omega_3$ . Из соотношений между известными основными колебаниями для хлоридов и фторидов углерода и кремния они вычислили значения  $\omega_2 = 304$  и  $\omega_4 = 447 \text{ см}^{-1}$ , но положение комбинационных полос лучше согласуется (при  $\omega_3 = 1022 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_1 = 800 \text{ см}^{-1}$ ) с  $\omega_2 = 260$  и  $\omega_4 = 420 \text{ см}^{-1}$ .

Молекулярные константы  $\text{SiF}_4$  позволяют вычислить его термодинамические функции в первом приближении (считая его жестким ротатором и гармоничным вибратором).

Для расчета были приняты следующие константы. Молекулярный вес  $104,085$ , момент инерции  $200,9 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ , число симметрии 12, частоты основных колебаний:  $\omega_1 = 800 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_2 = 260 \text{ см}^{-1}$  (дважды вырождена),  $\omega_3 = 1022 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_4 = 420 \text{ см}^{-1}$  (обе трижды вырождены);  $hc/k = 1,4324$ ,  $R = 1,9869 \text{ кал/}^\circ\text{К}$ , аддитивная постоянная в уравнении энтропии  $265,349$ .

<sup>1</sup> Эта величина значительно меньше суммы „ковалентных“ радиусов по Паулингу-Хьюггинсу ( $1,81 \text{ \AA}$ ) или суммы ионных радиусов по Паулингу ( $1,77 \text{ \AA}$ ). Нет, однако, оснований считать это доказательством ошибочности определения  $r_{\text{Si}-\text{F}}$  (см. например, [2] и [3]).

Степень вырождения  $p_e$  низшего электронного уровня принята равной единице, как это известно для других тетраэдрических молекул.

Вибрационная часть энтропии, теплоемкости и „свободной энергии“ подсчитывалась при помощи табл. 1 Гордона и Барнеса [7]. Поступательно-ротационная часть подсчитывалась по известным статистическим уравнениям<sup>1</sup>:

$$S_{tr+rot} = R \ln \left[ \frac{v}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \left( \frac{8\pi^{3/2} (J_1 J_2 J_3)^{1/2} kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{3/2} p_e \cdot \frac{1}{s} \right],$$

которое для  $P=1$  атм может быть преобразовано в

$$S_{tr+rot} = 2,3026 R \lg \left[ T^4 M^{3/2} (J_1 J_2 J_3)^{1/2} \frac{Pe}{s} \right] + 2,3026 R \lg \frac{64k^3 e^4 \pi^5 R}{h^6 N^{3/2}}.$$

Принимая приведенные в Int. Critic. Tables [8] значения постоянных, мы получаем

$$S_{tr+rot} = 4,575 \lg \left[ T^4 M^{3/2} (J_1 J_2 J_3)^{1/2} \frac{Pe}{s} \right] + 265,349^*,$$

$$-\left[ \frac{F^\circ - H_0^\circ}{T} \right]_{tr+rot} = S_{tr+rot} - 4R,$$

$$C_p^\circ{}_{tr+rot} = 4R.$$

Результаты вычислений приведены в табл. 1, 2, 3.

Таблица 1

Теплоемкость  $\text{SiF}_4$  в кал/моль

| $T^\circ\text{K}$ | $C_p$ | $T^\circ\text{K}$ | $C_p$ |
|-------------------|-------|-------------------|-------|
| 298,1             | 17,47 | 500,0             | 21,39 |
| 300,0             | 17,52 | 550,0             | 21,98 |
| 350,0             | 18,77 | 600,0             | 22,47 |
| 400,0             | 19,81 | 650,0             | 22,88 |
| 450,0             | 20,68 | 700,0             | 23,22 |

Таблица 2

| $T^\circ\text{K}$ | Виртуальная энтропия $\text{SiF}_4$ |              |       |
|-------------------|-------------------------------------|--------------|-------|
|                   | трансляционная и ротационная        | вибрационная | общая |
| 298,1             | 60,84                               | 6,50         | 67,34 |
| 300,0             | 60,89                               | 6,56         | 67,45 |
| 350,0             | 62,12                               | 8,13         | 70,25 |
| 400,0             | 63,18                               | 9,65         | 72,83 |
| 450,0             | 64,11                               | 11,10        | 75,21 |
| 500,0             | 64,95                               | 12,48        | 77,43 |
| 550,0             | 65,71                               | 13,79        | 79,50 |
| 600,0             | 66,40                               | 15,03        | 81,43 |
| 650,0             | 67,04                               | 16,21        | 83,25 |

Таблица 3

| $T^\circ\text{K}$ | $-\frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}$ |              |                    |
|-------------------|----------------------------------|--------------|--------------------|
|                   | трансляционная и ротационная     | вибрационная | общая <sup>2</sup> |
| 298,1             | 52,89                            | 2,28         | 55,17              |
| 300,0             | 52,94                            | 2,31         | 55,25              |
| 350,0             | 54,17                            | 3,03         | 57,20              |
| 400,0             | 55,23                            | 3,76         | 58,99              |
| 450,0             | 56,17                            | 4,50         | 60,66              |
| 500,0             | 57,00                            | 5,22         | 62,23              |
| 550,0             | 57,75                            | 5,95         | 63,71              |
| 600,0             | 58,45                            | 6,65         | 65,11              |
| 650,0             | 59,09                            | 7,34         | 66,43              |

<sup>1</sup> В связи с малым значением  $B = h/8\pi^2 cJ$  для  $\text{SiF}_4$  поправка на замену суммы интегралом имеет при рассмотренных температурах ничтожно малое значение.

\* Некоторые авторы (например Эйкен, Цейзе [9]) допускают неточность, принимая то же значение постоянной при  $2,303 R = 4,573$ , хотя последнему соответствует значение 265,233. Та же неточность допущена мною в предыдущей статье [10]. Эта неточность значительно уменьшается принятием  $T = 298,2 + t$ .

<sup>2</sup> При суммировании учитывались отброшенные при округлении частных значений тысячные доли.

Неточность в определении межатомного расстояния не отражается на величине  $C_p$  и вносит независимую от температуры и незначительную поправку в  $S$  и  $-\frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}$ . При  $r_{\text{Si-F}} = 1,54 \text{ \AA}$  (Броквей) эти величины должны быть уменьшены на  $0,039$  кал/моль $^\circ\text{C}$ . Большее значение имеет ошибка, связанная с пренебрежением взаимодействия колебаний и вращения и неточностью значений частот основных колебаний.

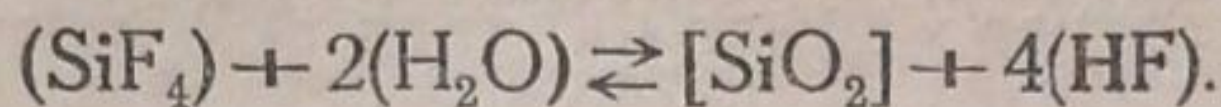
Наименее надежны значения  $\omega_2$  и  $\omega_4$ , в которых можно ожидать ошибки до  $20 \text{ см}^{-1}$ .

Соответствующие одностороннему изменению  $\omega_2$  и  $\omega_4$  на  $20 \text{ см}^{-1}$  ошибки в  $C_p$ ,  $S$  и  $\frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}$  равны (в кал/°С):

|                   |            | $\Delta C_p$ | $\Delta S$ | $-\Delta \frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}$ |
|-------------------|------------|--------------|------------|---|
| при $298,1^\circ$ | $\omega_2$ | 0,07         | 0,28       | 0,16                                    |
|                   | $\omega_4$ | 0,13         | 0,20       | 0,08                                    |
|                   | Итого      | 0,20         | 0,48       | 0,24                                    |
| при $650^\circ$   | $\omega_2$ | 0,02         | 0,30       | 0,23                                    |
|                   | $\omega_4$ | 0,03         | 0,26       | 0,17                                    |
|                   | Итого      | 0,05         | 0,56       | 0,40                                    |

Ошибка в энтропии  $\text{SiF}_4$  на  $0,5 \text{ кал/}^\circ\text{С}$  может вызвать ошибку в вычислении  $\lg K_p$  на  $\frac{0,5}{4,5/5} = 0,1093$ , что соответствует ошибке в константе равновесия на  $29\%$ .

С помощью вычисленных выше термодинамических функций  $\text{SiF}_4$  и известных термодинамических величин  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  можно вычислить значение константы равновесия реакции<sup>1</sup>



Определение этой константы важно для объяснения ряда геохимических и технологических процессов.

Единственная попытка экспериментального изучения этого равновесия при  $104$  и  $270^\circ \text{С}$  была проведена Бауром [11] в 1904 г. Баур перегонял в платиновом сосуде содержащую избыток  $\text{SiO}_2$  (повидимому, аморфного) кремнефтористо-водородную кислоту, полученную введением  $\text{SiF}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$ .

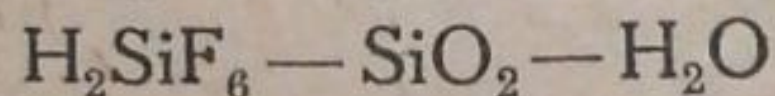
После отфильтровывания осадка от дистиллата определялся вес  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  определялась титрованием фильтрата. Из этих данных и общего веса дистиллата рассчитывались количества перегнанных  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Если в дистиллате не наблюдалось выпадения  $\text{SiO}_2$  (что могло наблюдаться при перегонке более чем двух молекул  $\text{HF}$  на молекулу  $\text{SiF}_4$ , или при образовании коллоидного раствора  $\text{SiO}_2$ ), то часть дистиллата титровалась щелочью, а в другой осаждался  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ .

Для измерения константы равновесия при  $270^\circ$  пары  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  пропускались предварительно через стеклянный змеевик, заполненный аморфной  $\text{SiO}_2$  и нагревавшийся в масляной бане до  $273 - 274^\circ$ .

Несмотря на то, что избранный Бауром принцип — измерение состава пара раствора  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , находящегося в равновесии с  $\text{SiO}_2$ , вполне верен (и, повидимому, может дать более точные данные, чем, например, смешение дозированных струй  $\text{SiF}_4$  и водяного пара), точность полученных Бауром данных может быть подвергнута серьезным сомнениям по следующим причинам:

а) при сравнительно быстрой перегонке  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  система



могла существенно отклоняться от состояния равновесия, что могло вызвать колебания в составе пара. Состав пара должен был изменяться и за счет изменения концентрации  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  за время перегонки (например в опыте 2 концентрация  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  изменилась от  $23,6$  до  $27,9\%$ ; в опыте 3 — от  $16,26$  до  $20,55\%$  и т. д.). Наконец, при интенсивном кипении раствора, вместе с парами могли переходить и брызги исходной кислоты.

б) Температуры кипения раствора  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  колебались между  $100$  и  $108^\circ$ . Произведенное Бауром усреднение температуры ( $104^\circ$ ) внесло дополнительную ошибку в расчеты.

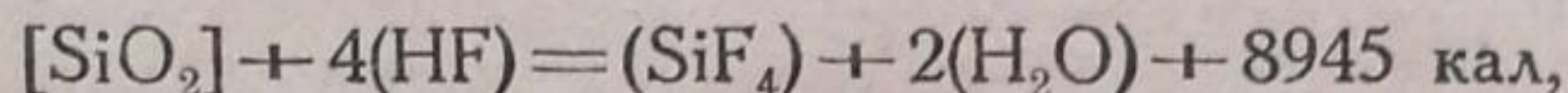
<sup>1</sup> Здесь и далее круглыми скобками обозначено газообразное состояние вещества, квадратными — твердое; жидкое состояние обозначено без скобок.

в) При образовании (вполне вероятном) коллоидных растворов  $\text{SiO}_2$  избранный Бауром метод определения  $\text{SiO}_2$  должен был давать преуменьшенные результаты, что в свою очередь уменьшало вычисленное содержание  $\text{SiF}_4$  и увеличивало вычисленное содержание  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газе. Дополнительное искажение могло вводиться адсорбцией  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  на  $\text{SiO}_2$ . В виду этого найденные Бауром  $K_c = \frac{(\text{SiF}_4)(\text{H}_2\text{O})^2}{(\text{HF})^4}$  должны быть значительно ниже истинных.

г) Мало точна и применявшаяся Бауром поправка на продолжающееся при охлаждении колбы испарение кислоты ( $-0,3$  г).

При наличии столь многочисленных источников серьезных ошибок кажется естественным, что вычисленные Бауром значения  $K_c = \frac{(\text{SiF}_4)(\text{H}_2\text{O})^2}{(\text{HF})^4}$  для  $104^\circ$  колеблются от  $1,4 \cdot 10^7$  до  $247 \cdot 10^7$  (т. е. в 180 раз!), при среднем значении  $163 \cdot 10^7$ . Несколько меньше колебания при  $270^\circ$  (от  $373 \cdot 10^5$  до  $770 \cdot 10^5$  при среднем значении  $540 \cdot 10^5$ ).

На малую точность данных Баура указывает и аномально низкое значение теплоты реакции

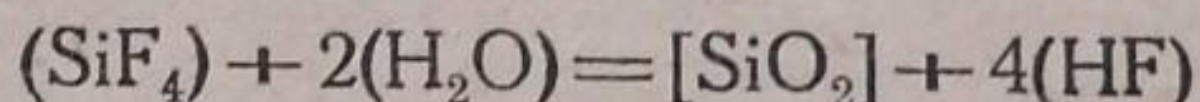


вычисленное им по зависимости  $K_c$  от температуры.

Необходимо отметить, что в опытах Баура совершенно не учтено возможное влияние формы  $\text{SiO}_2$ , хотя, по видимому, свойства применявшейся им при  $104$  и  $270^\circ$   $\text{SiO}_2$  были резко различны.

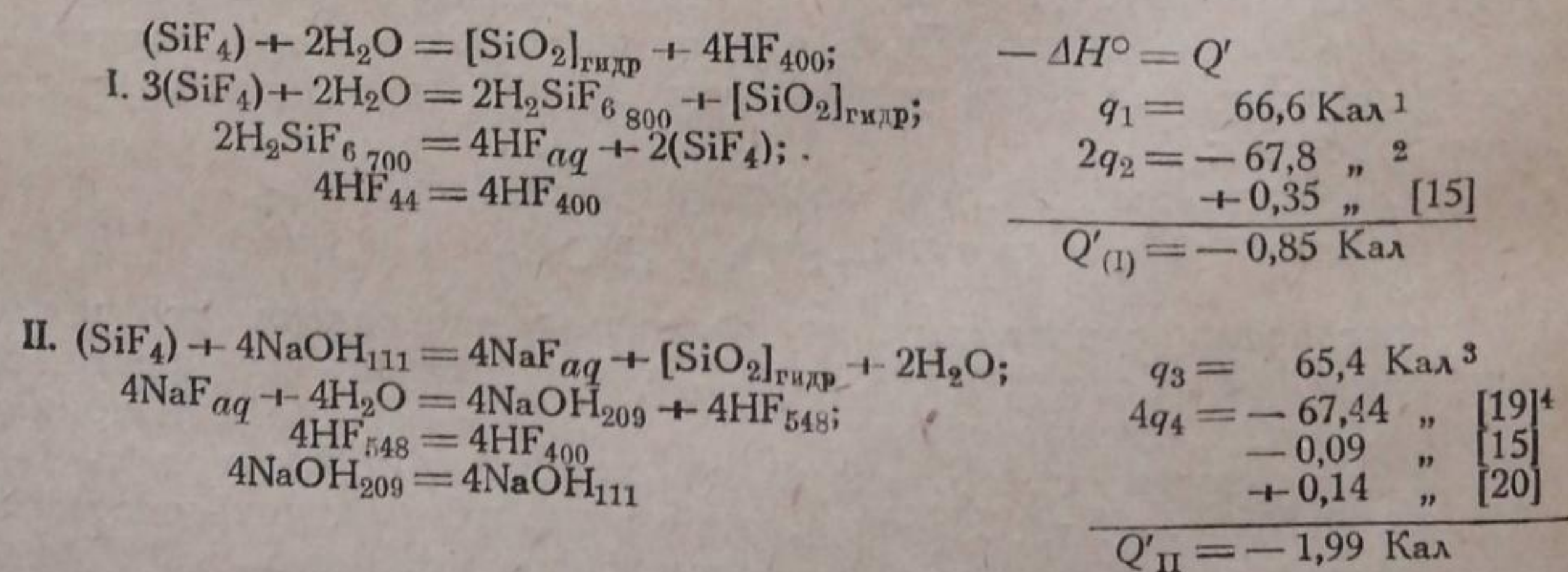
В связи с изложенными выше дефектами работы Баура и наличием принципиального затруднения — зависимости  $K$  равновесия от формы  $\text{SiO}_2$ , можно считать бесполезным проведение хотя бы ориентировочного термодинамического расчета этого равновесия.

Вычисление теплоты реакции

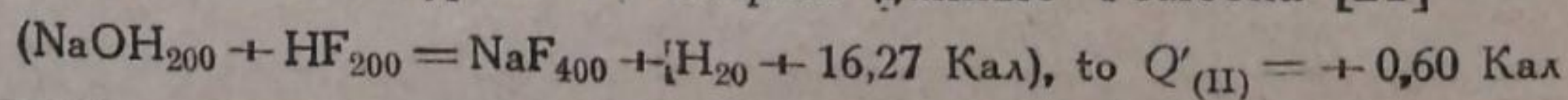


из теплот образования отдельных веществ недостаточно надежно, так как опубликованные в литературе теплоты образования  $\text{SiO}_2$  подвергались многократному пересмотру, и все же эти данные колеблются в пределах нескольких больших калорий. Еще менее надежно (см. ниже) приведенное Вартенбергом [12] прямое определение теплоты образования  $\text{SiF}_4$ .

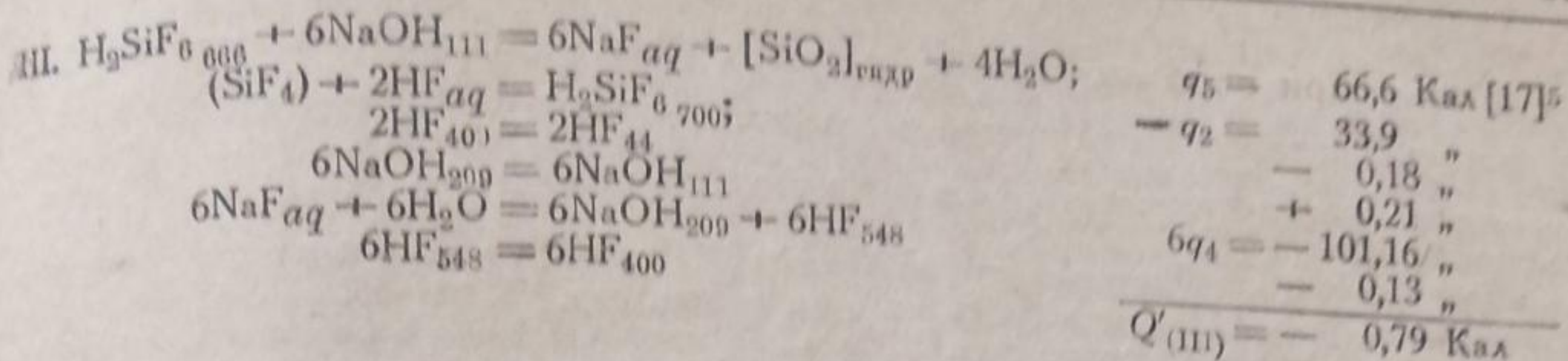
Из результатов ряда независимых термохимических измерений мы вычисляем, в первую очередь, теплоту реакции:



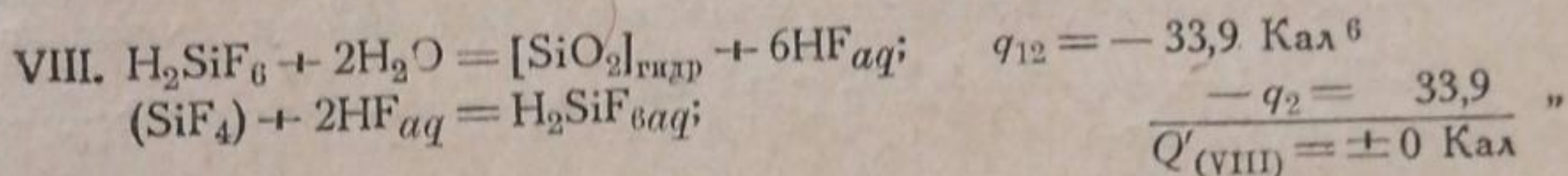
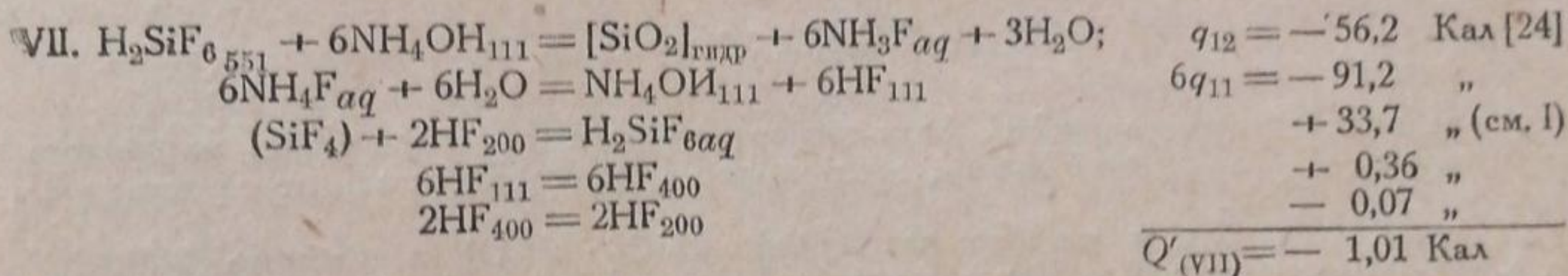
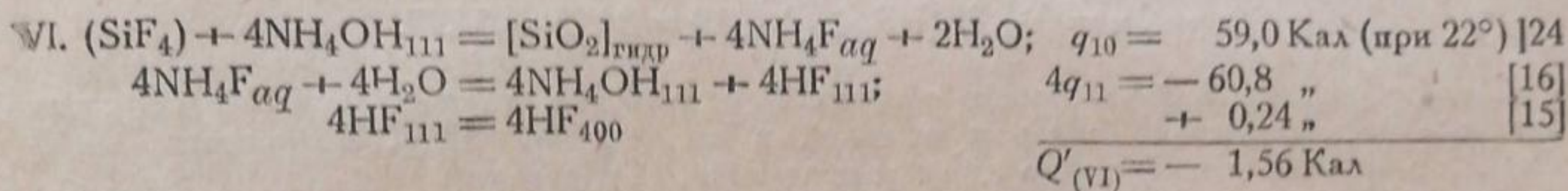
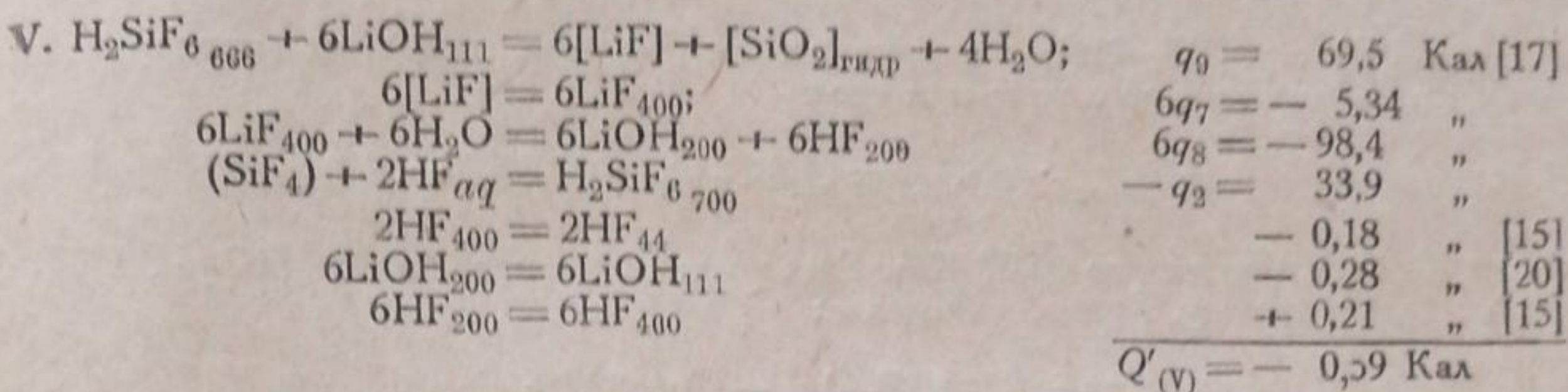
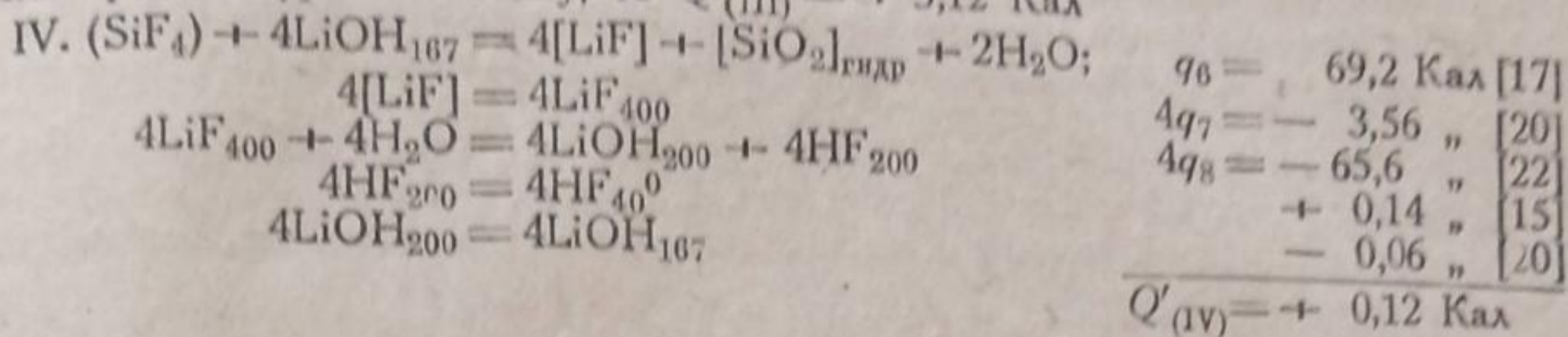
Если принять для  $q_4$  более старые данные Томсена [21]



<sup>1</sup> Примечания см. в конце сводки.



Если принять  $q_4$  по Томсену, то  $Q'_{(III)} = + 3,12 \text{ Кал}$



1) Данные Трюшо [13], полученные им при работе с платиновым калориметрическим сосудом. Гаммерль [14], применяя стеклянный калориметрический сосуд и поглощая 11—12 объемов  $SiF_4$  на 1 объем воды (что соответствует получению  $H_2SiF_6$  с 169—155 молями воды), определил теплоту реакции: 21,76 22,61; 22,48; 22,49; среднее 22,34 Кал/моль  $SiF_4$ . Возможно, что им получено несколько высокое значение  $q_1$  из-за взаимодействия раствора со стеклом калориметра.

2) Трюшо [13] (Pt калориметр) определил  $\frac{1}{2} q_2 = 16,9; 16,8; 17,1; 17,0 \text{ Кал}$ ; среднее 16,95. Применявшаяся им HF была, повидимому, концентрированнее, чем  $HF_{44,4}$ . Теплота разбавления  $4HF$  от  $HF_{44}$  до  $HF_{400} = 0,35 \text{ Кал}$  (по Роту [15], см. примечание 6).

Часто цитируется, якобы определенная Гунтцем [16] величина  $q_2 = 33,5$ . Так как, однако, эта величина вычислена Гунтцем из измеренной Томсенем [23] теплоты растворения  $SiO_2$  в HF, измеренной Гаммерлем [14] теплоты растворения  $SiF_4$  в HF и определенной Гунтцем теплоты растворения (HF), то эта величина не учитывается нами.

3) Трюшо [17] определил  $\frac{1}{2} q_3 = + 34,2; 33,3; 33,8 \text{ Кал}$ . Внося поправку на реакцию  $[SiO_2]$  с избытком NaOH, он же вычислил  $\frac{1}{2} q_3 = 32,8; 32,6; 32,7$ . Среднее  $+ 32,7 \text{ Кал}$ .

4) Данные Мулerta [18] резко отличаются от рассмотренных здесь данных.

5) Приводимая Томсенем [23] величина  $q_5 = 6 \cdot 10,240 = 61,44 \text{ Кал}$  кажется аномально низкой. Сам Томсен указывает, что при действии 12 молей NaOH на 1 моль  $H_2SiF_6$  выделяется  $12 \cdot 5,968 = 71,616 \text{ Кал}$ , при действии  $2NaOH$  на  $1 SiO_2 aq = 5,230 \text{ Кал}$  и при действии  $4NaOH$  на  $1 SiO_2 aq = 5,412 \text{ Кал}$  ([23] т. I, стр. 215). Из этих данных

следует, что теплота разложения  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  действием  $6\text{NaOH}$  должна быть порядка  $66 \text{ Кал}$ . Повидимому, Томсен допустил при определении  $q_5$  ошибку в определении  $\frac{\text{NaOH}}{\text{Na}_2\text{SiF}_6}$ . Аналогичная ошибка Томсена в определении теплоты растворения  $\text{SiO}_2$  в  $\text{HF}$  отмечена Мулертом ([18], стр. 210—216).

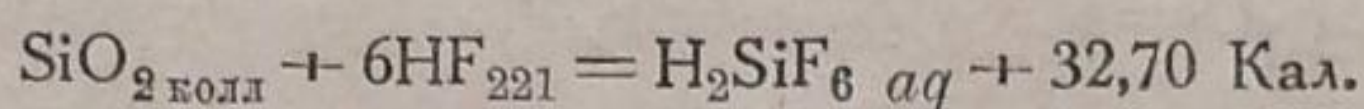
В более новом издании своих трудов Томсен [21] приводит только теплоту реакции  $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 12\text{NaOH}$  и  $\text{SiO}_{2aq} + n\text{NaOH}$ , опуская  $q_5$  (см. стр. 66, 64—65, 57).

б) Данные о теплоте растворения  $\text{SiO}_2$  в  $\text{HF}$  многочисленны и запутаны. По Томсену ([23], т. II, стр. 418) теплота реакции 1 моля коллоидной  $\text{SiO}_{2300}$  с  $n$  молями разбавленной  $\text{HF}$  (75—300 молей  $\text{H}_2\text{O}$  на моль  $\text{HF}$ ) растет пропорционально  $n$  до  $n=8$  и достигает наибольшего значения ( $\sim 51,4 \text{ Кал}$ ) при  $n=10$ .  $n=6$  соответствует  $Q=33,08 \text{ Кал}$ . Очевидная невероятность этих данных, повидимому, и побудила Томсена опустить их в более новом издании своих трудов, где приводится лишь  $\text{SiO}_2 aq$ ,  $6\text{HF}_{aq} = 32,730$  ([21] стр. 65; см. и [23] т. I, стр. 231, 235).

Среднее значение  $q$  на 1 моль  $\text{HF}$ , вычисленное из данных Томсена, равно  $5,64 \text{ Кал}$ , откуда

$$Q = 6 \cdot 5,64 = 33,84 \text{ Кал.}$$

Мулерт ([18], стр. 210—216), повторив опыты Томсена, нашел, что пропорциональность  $Q$  и  $n$  сохраняется до  $n=6$ ; при этом

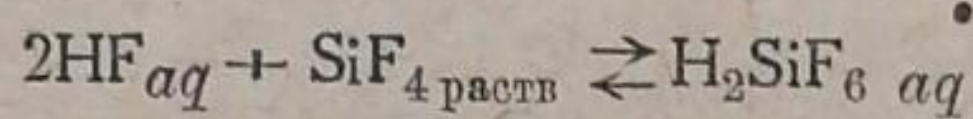


При  $n=10$   $Q$  возрастает до  $35,07 \text{ Кал}$ . Растворяя гидратированную ( $\text{SiO}_2 \cdot 0,957\text{H}_2\text{O}$ ) аморфную кремнекислоту, Мулерт определил:

$$\text{при } n=6 \quad (\text{HF}_{126}) \quad - Q = 32,02;$$

$$\text{при } n=9-26 \quad (\text{HF}_{86-29}) \quad - Q = 34,26 - 34,09.$$

Мулерт вполне правдоподобно объясняет отклонение данных Томсена от своих (при  $n > 6$ ) допущенной Томсеном ошибкой в определении  $\text{SiO}_2$ . Возрастание же  $Q$  при  $n > 6$  связано, возможно, со сдвигом положения равновесия



при увеличении концентрации  $\text{HF}$ . Если теплота этой реакции значительна, то теплота разбавления  $\text{HF}$ , содержащей  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , также может заметно отличаться от теплоты разбавления чистой  $\text{HF}$ .

Мулерт определил и теплоту растворения  $[\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  в избытке 20%  $\text{HF}$  (т. е.  $\text{HF}_{4,44}$ ) как функцию  $x$ . При содержании 86,01—10,8%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $Q$  колеблется около 33,76  $\text{Кал}$ .  $Q$  достигает максимума (35,51) при 3,92%  $\text{H}_2\text{O}$  и падает до 34,59 при 0,31%  $\text{H}_2\text{O}$ .

По данным Рота с сотрудниками [15] можно вычислить следующие теплоты разбавления 6 молей  $\text{HF}_{4,44}$ :

$$6\text{HF}_{4,44} = 6\text{HF}_{126} + 1,06 \text{ Кал}$$

$$6\text{HF}_{4,44} = 6\text{HF}_{86} + 1,05 \text{ „}$$

$$6\text{HF}_{4,44} = 6\text{HF}_{29} + 0,80 \text{ „}$$

что соответствует теплоте растворения  $[\text{SiO}_2 \cdot 0,957 \text{H}_2\text{O}]$  (Мулерт) в  $\text{HF}_{29} \cong 33,0 \text{ Кал}$ , что несколько ниже приведенного выше значения (34,26—34,09).

Результаты других опытов Мулерта и данные других авторов сведены в табл. 4.

Внося поправки на теплоту разбавления  $\text{HF}$  [15], мы получим  $Q$  растворения в 20%  $\text{HF}$  для № 1, 2, 5, 6  $Q=34,14; 31,82; 31,0$  и  $35,41 \text{ Кал}$ ; эти цифры несколько превышают приводимые Мулертом и хорошо сходятся с определениями Рота и Халл для  $50^\circ$ .

По Роту и Халл теплота растворения гидратированной  $\text{SiO}_2$  не отличается от теплоты растворения осажденной; однако в последующих работах Рота (опыты № 13, 14, 15, 16) приводятся значительно более высокие теплоты, хотя это, повидимому, не может быть вызвано ни разным составом растворителя (см. № 13 и 14), ни изменением температуры.

Для теплоты растворения  $[\text{SiO}_2]_{\text{гидр}}$  в  $\text{HF}$  мы принимаем среднее значение следующих величин:

|       |                     |
|-------|---------------------|
| 33,84 | (из данных Томсена) |
| 34,26 | ( „ „ Мулерта)      |
| 33,0  | ( „ „ „ )           |
| 33,6  | ( „ „ Рота и Халл)  |

Среднее 33,9  $\text{Кал}$

Таблица 4

| № п/п. | Автор              | Состав растворителя                    | Температура растворения | Форма                        | Q растворения Кал   | Примечание  |   |
|--------|--------------------|--|-------------------------|------------------------------|---|---|---|
| 1      | Витцель [25]       | 35% HF                                 |                         | Кварцевое стекло             | 35,97   | [SiO <sub>2</sub> ] = [SiO <sub>2</sub> ] +<br>кв. стекло кварц<br>- 2,32 Кал |   |
| 2      | "                  | 35% HF                                 |                         | Кварц                        | 33,65   |   |   |
| 3      | "                  | } Дымящая HF {<br>40% HF               | 14—15°                  | Кварцевое стекло             | 38,8  | [SiO <sub>2</sub> ] = [SiO <sub>2</sub> ] +<br>кв. стекло кварц<br>- 2,21 Кал |   |
| 4      | "                  |  |                         | Кварц                        | 36,48   |   |   |
| 5      | Нейман [26]        |  |                         | β-кварц<br>(горный хрусталь) | 33,95 ± 0,17  |   |   |
| 6      | Рэй [27]           | 35% HF                                 | 17—18°                  | Кварцевое стекло             | 37,24   |   |   |
| 7      | Мулерт             | 20% HF                                 |                         | То же                        | 32,14   |   |   |
| 8      | Рот и Халл [28]    | 20% HF                                 | 17—18°                  | Кварц                        | 29,93   |   | [SiO <sub>2</sub> ] = [SiO <sub>2</sub> ] +<br>осажд. кварц<br>- 3,42 Кал |
| 9      | Те же              | 20,99% HF                              |                         | 50°                          | 31,040 ± 0,018  |   |   |
| 10     | "                  | 20,99% HF                              | 50°                     | 31,415 ± 0,025               |   |   |   |
| 11     | "                  | 20,99% HF                              | 50°                     | 34,465 ± 0,016               |   |   |   |
| 12     | "                  | 20,99% HF                              | 50°                     | 34,490 ± 0,022               |   |   |   |
| 13     | Рот и Троицгш [29] | 20,6% HF                               | 77°                     | 36,44 ± 0,09                 |   |   |   |
| 14     | Те же              | 240 г 20% HCl +<br>+ 50 г 20,6% HF     | 77°                     | 36,39 ± 0,07                 |   |   |   |
| 15     | Рот и Рихтер [30]  | 20,6% HF                               | 77°                     | 32,93 ± 0,05                 | [SiO <sub>2</sub> ] = [SiO <sub>2</sub> ] +<br>осажд. кварц<br>- 3,51 ± 0,1 Кал |   |   |
| 16     | "                  | 348 г 21,35% HCl +<br>+ 72 г 20,03% HF | ?                       | 37,15 ± 0,1                  |   |   |   |



Ниже приводится сводка результатов вычисления  $Q'$  восемью различными методами:

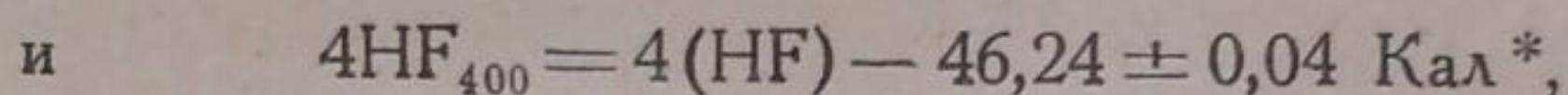
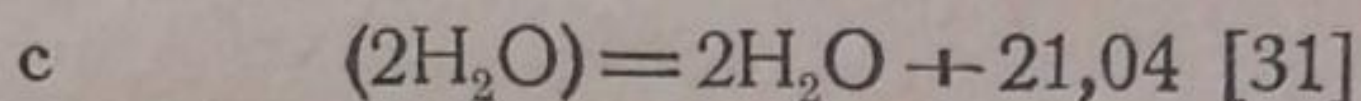
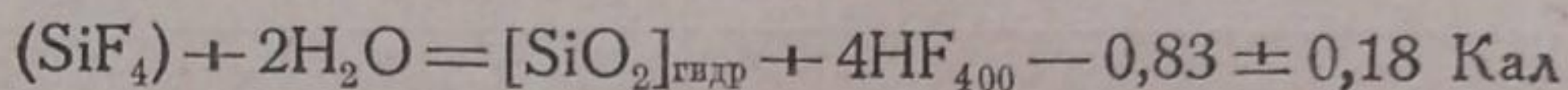
| Метод | I     | II            | III           | IV    | V     | VI    | VII   | VIII      |
|-------|-------|---------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| $Q =$ | -0,85 | -1,98 (+0,60) | -0,76 (+3,12) | +0,12 | -0,59 | -1,56 | -1,01 | $\pm 0,0$ |

Отбрасывая помещенные в скобках результаты, полученные при применении данных Томсена о теплоте нейтрализации едким натром, мы получаем ряд цифр, совпадение которых может быть признано удовлетворительным, если учесть возможность колебания свойств гидратированной  $\text{SiO}_2$ , влияние неполного осаждения  $[\text{LiF}]$  в методах IV и V, взаимодействие  $\text{LiOH}$  и  $\text{NaOH}$  с  $\text{SiO}_2$  в II—V и неточность учета влияния теплот разбавления в смесях.

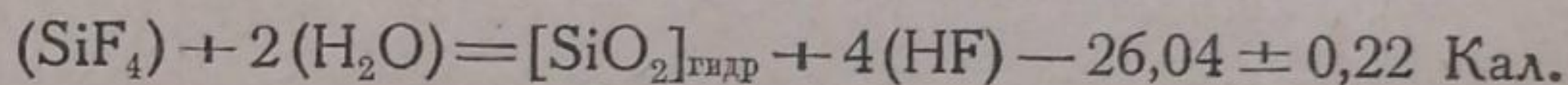
Наиболее вероятным значением теплоты реакции  $Q'$  мы считаем среднее арифметическое

$$Q' = -0,83 \pm 0,18 \text{ Кал.}$$

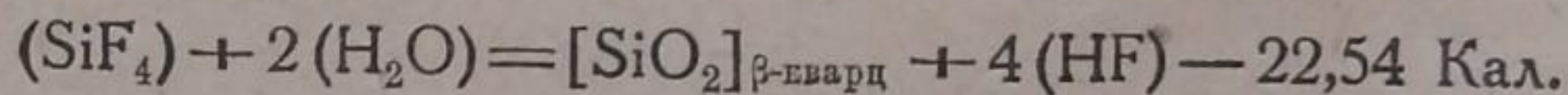
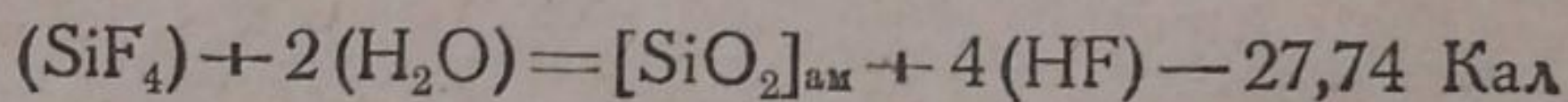
Суммируя



получаем теплоту реакции гидролиза  $\text{SiF}_4$  водяным паром с образованием гидратированного кремнезема



Если принять теплоту перехода  $[\text{SiO}_2]_{\text{гидр}}$  в  $[\text{SiO}_2]$  аморфный с 1—3%  $\text{H}_2\text{O}$ , образование которого при гидролизе  $\text{SiF}_4$  водяным паром наиболее вероятно, равной -1,7 Кал (Мулерт) и теплоту перехода последней в кварц, равной 5,2 Кал (см. Рот и Рихтер [30])<sup>1</sup>, то



Эти данные используются нами при расчете равновесия реакции. Возможная неточность их не превышает 1—2 Кал.

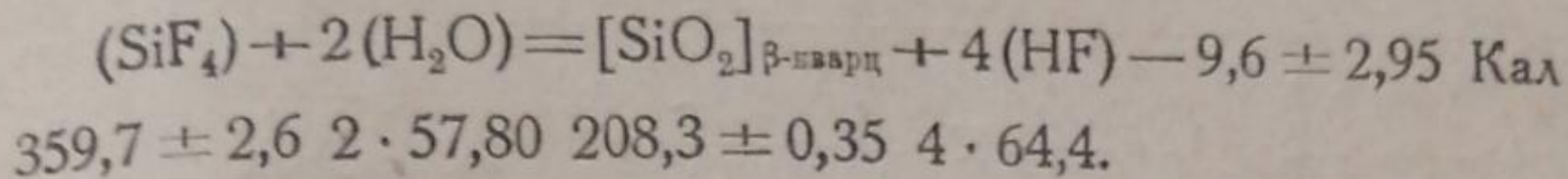
\* Старое определение Гунтца [16] дало для теплоты растворения одного моля  $\text{HF}$  (без учета теплоты ассоциации!) от 11,63 до 12,03, в среднем 11,8 Кал. Эти мало точные определения (см. [15]) мы оставляем без внимания.

Вартенберг и Фитцнер [32], растворяя в воде пары  $\text{HF}$  под давлением от 357 до 141 мм  $\text{Hg}$ , определили теплоту растворения, правильно возрастающую от 9,41 до 11,01 Кал/моль. Вводя поправку на теплоту диссоциации полимера  $\text{HF}$  (по Саймонсу и Гильдебранду [33]), Вартенберг и Фитцнер определили  $Q$  растворения, равную  $11,56 \pm 0,01$  Кал/моль.

Руфф и Менцель [34] указали, что Вартенберг и Фитцнер неправильно рассчитывали поправку на теплоту ассоциации  $\text{HF}$ , введя которую ими в расчет теплоты образования  $\text{HF}$  идеального. Соответствующий подсчет показывает, что в части работы, посвященной определению теплоты растворения  $\text{HF}$ , эта ошибка была избегнута.

В последнее время появились работы, доказывающие путем электронографического анализа газообразного  $\text{HF}$  [35] и рентгенографического анализа твердого  $\text{HF}$  [36] отсутствие полимера  $(\text{HF})_n$ , существование которого было предположено Саймонсом и Гильдебрандом. Так как, однако, рассчитанные по [33] плотности  $\text{HF}$  хорошо сходятся с эмпирически определенными, то это не может внести существенные изменения в расчет теплоты ассоциации.

При вычислении теплоты реакции из теплот образования веществ получается резко отличный от предыдущего результат:



Повидимому, произведенное Вартенбергом и Шютте [37] прямое определение теплоты образования  $\text{SiF}_4$  дало слишком низкие результаты. Так как Вартенберг не производил анализа продуктов реакции кремния со фтором, то нельзя считать исключенной возможность образования высших фторосиланов (например  $\text{Si}_2\text{F}_6$ ). Руфф и Бретшнейдер [38] доказали, что подобная же ошибка (образование  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$  и т. д.) вкралась в прямое определение теплоты образования  $\text{CF}_4$ , также произведенное Вартенбергом и Шютте.

Величины стандартных энтропий участников реакции собраны ниже:

| Вещество               | Состояние                              | $S_{298,1}$<br>в кал/моль | Метод         |
|------------------------|--|---------------------------|---------------|
| $(\text{SiF}_4)$       | Газ                                    | 67,34                     | Статистически |
| $(\text{H}_2\text{O})$ | Газ                                    | 45,10*                    | "             |
| $(\text{HF})$          | Идеальный газ                          | 41,53**                   | "             |
| $[\text{SiO}_2]$       | $\beta$ -кварц                         | 9,73 [44]                 | Теплоемкость  |
| $[\text{SiO}_2]$       | (низко температурная форма)<br>Аморфн. | ?                         |               |

Отсюда, приращение энтропии реакции с участием  $\beta$ -кварца равно при  $25^\circ\text{C}$

$$\Delta S^\circ = 18,31 \text{ кал}$$

и нормальное сродство реакции

$$-\Delta F^\circ = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ = -22\,540 + 298,1 \cdot 18,31 = -17\,082 \text{ кал.}$$

Из величин  $-\frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}$ , вычисленных нами для  $\text{SiF}_4$  (табл. 3), Мэрфи и Вэнсом для  $\text{HF}$ , Гордоном для  $\text{H}_2\text{O}$  и Митингом [45] для кварца, могут быть вычислены значения  $\Delta \frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}$ , а из последних значения  $\Delta H_0^\circ$ ,

$$\Delta F_T^\circ \text{ и } K_p = \frac{P_{\text{HF}}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{SiF}_4}}.$$

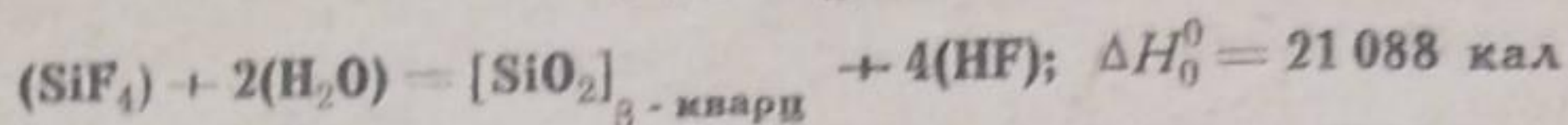
Вычисление соответствующих величин для реакции с участием аморфной  $\text{SiO}_2$  ( $K_p'$ ) затрудняется отсутствием данных об энтропии последней по существу, неопределенной. Так как, во всяком случае, энтропия ее больше энтропии кварца, мы можем оценить нижний предел величины константы равновесия, пренебрегая разностью энтропий. Пренебрегая и сравнительно малым различием теплоемкостей аморфной  $\text{SiO}_2$  и кварца (см. Рот и Бертрам [46]), мы вычисляем значения  $K'$  по соотношению

$$\lg K_p' = \lg K_p - \frac{5200}{4,57T}.$$

Значения  $K_p'$  также приведены в табл. 5.

<sup>1</sup> В более старых работах Рот принимал теплоту перехода равной 3—3,5 Кал.  
<sup>2</sup> Данные Гордона [39], точные до 0,07 Кал/моль  $^\circ\text{C}$ , как это показывает и сравнение с данными Джайока и Эшля [40].  
<sup>3</sup> Данные Мэрфи и Вэнса [41], основывающиеся на спектральных измерениях Киркпатрика и Сэйлента [43]. Келли [42] статистически вычислял почти то же значение (41,52 Кал/моль  $^\circ\text{C}$ ).

Таблица 5



| $t^\circ\text{C}$ | $\Delta \frac{F^\circ - H_0^\circ}{T}$ | $\Delta F_T^\circ$ | $K_p = \frac{P_{\text{HF}}^4}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot P_{\text{SiF}_4}}$ | $K_p'$<br>(для реакции с $\text{SiO}_2$ аморфн.) | $K_p$<br>по Бауру    |
|-------------------|--|--------------------|---|--|----------------------|
| 25                | -13,44                                 | 17 082             | $3 \cdot 10^{-13}$  | $4,6 \cdot 10^{-17}$                             |                      |
| 26,9              | -13,47                                 | 17 047             | $3,8 \cdot 10^{-13}$  | $6,2 \cdot 10^{-17}$                             |                      |
| 104               | —                                      | —                  | $1 \cdot 10^{-9}$   | $1 \cdot 10^{-12}$                               | $1,9 \cdot 10^{-8}$  |
| 126,9             | -14,94                                 | 15 112             | $5,5 \cdot 10^{-9}$   | $8 \cdot 10^{-12}$                               |                      |
| 226,9             | -16,02                                 | 13 078             | $1,9 \cdot 10^{-6}$   | $1 \cdot 10^{-8}$                                |                      |
| 270               | —                                      | —                  | $1,3 \cdot 10^{-5}$   | $1 \cdot 10^{-7}$                                | $0,83 \cdot 10^{-6}$ |
| 326,9             | -16,87                                 | 10 966             | $1 \cdot 10^{-4}$   | $1,3 \cdot 10^{-6}$                              |                      |

Примечание. Значения  $K_p$  и  $K_p'$  при 104 и 270°С вычислены графической интерполяцией  $\left[ \lg K = f\left(\frac{1}{T}\right) \right]$ .

Возможная ошибка расчета определяется в основном неточностью определения теплоты реакции, которая может достичь 1—2 Кал. Соответствующая неточность  $K_p$  может быть 5,5—30-кратной при 300°К и 2,3—5,5-кратной при 600°К. Влиянием ошибки энтропийного члена, как указывалось, можно пренебречь.

Отношение же определенной Бауром  $K_p$  при 104°С к вычисленным  $K_p$  и  $K_p'$  достигает 20 и  $2 \cdot 10^4$ . Данные Баура для 270° являются приблизительно средне-геометрическим между вычисленными нами  $K_p$  и  $K_p'$ .

Несмотря на то, что вычисленная Бауром из  $\frac{\partial K}{\partial T}$  теплота реакции близка к вычисляемой из теплот образования  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , эту величину невозможно считать достоверной.

При  $\Delta H^0 = 8945$  кал (Баур) константа равновесия при 104 и 270° должна быть в  $7,6 \cdot 10^7$  и, соответственно, в  $3 \cdot 10^5$  больше вычисленной нами  $K$ , т. е. приблизительно в  $4 \cdot 10^6$  раз больше, чем определенные самим Бауром величины! Таким образом еще раз доказана грубая ошибочность опытов Баура и сомнительность определенной Вартенбергом теплоты образования  $\text{SiF}_4$ .

Несмотря на отмеченные выше трудности экспериментального изучения равновесия гидролиза  $\text{SiF}_4$ , повторное изучение его, безусловно, явилось бы полезным. Не менее важной была бы опытная проверка термодинамических данных, которая позволила бы проверить и уточнить приведенный выше расчет.

### Выводы

1. Из известных молекулярных констант фтористого кремния вычислены и табулированы его термодинамические функции.
2. В результате критического разбора опубликованных термодинамических данных выведено, что теплота гидролиза  $\text{SiF}_4$  водяным паром с образованием  $\beta$ -кварца близка к —22,5 Кал. Определенная Вартенбергом теплота образования  $\text{SiF}_4$ , повидимому, меньше истинной на 10—13 Кал. Эта ошибка могла быть вызвана образованием высших фторосиланов.
3. Доказано наличие грубых методических ошибок в работе Баура, посвященной экспериментальному изучению гидролиза  $\text{SiF}_4$ .
4. Теоретически вычислены константы гидролиза при ряде температур. Вычисление дает результаты, существенно отличные от полученных Бауром.

Днепропетровск  
Металлургический институт им. Сталина  
Институт физической химии  
им. А. В. Писаржевского АН УССР

Поступило в редакцию  
13 февраля 1940 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. O. Brockway, F. T. Wall, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2373, 1934.
2. H. Braune, P. Pinnow, Z. Physik. Chem., **B 35**, 239, 1934.
3. O. Hassel, A. Sandbo, Z. physik. Chem., **B 41**, 75, 1938.
4. E. Moles, T. Toral, Z. anorg. Chem., **236**, 225, 1938.
5. D. Yost, E. Lassetre, S. Gross, J. Chem. Phys., **4**, 325, 1936.
6. C. R. Bailey, I. B. Hale, I. Thompson, J. Chem. Phys., **5**, 274, 1937; Proc. Roy. Soc., **A 167**, 555, 1938.
7. A. R. Gordon, C. Barnes, J. Chem. Phys., **1**, 297, 1933.
8. Int. Critic. Tables, vol. I; Справочник физич., химич. и технологич. величин, т. I, стр. 14.
9. A. Eucken, E. Schröder, Z. physik. Chem., **B 41**, 307, 1938; H. Zeise, Z. Elektrochem., **39**, 758, 1933.
10. И. Г. Рысс, ДАН, **24**, 570, 1939.
11. E. Baur, Z. physik. Chem., **48**, 483, 1904.
12. H. Wartenberg, R. Schütte, Z. anorg. Chem., **211**, 222, 1933.
13. Ch. Truchot, C. R., **98**, 821, 1884.
14. Hammerl, C. R., **90**, 312, 1880.
15. W. A. Roth, H. Pahlke, A. Bertram, E. Börger, Z. Elektrochem., **43**, 350, 1937.
16. M. Guntz, Annal. de chimie et phys., (VI) **3**, 5, 1884.
17. Ch. Truchot, C. R., **98**, 1330, 1884.
18. O. Mulert, Z. anorg. Chem., **75**, 236, 1912.
19. W. Roth, Becker, см. Landolt-Börnstein-Roth Tabell., Erg. **2**, 1524.
20. F. R. Bichowsky, F. D. Rossini, The Thermochemistry of Chemical Substances, New-York, 1936.
21. J. Thomsen, System. Durchführung thermochem. Untersuchungen, Stuttgart, стр. 54, 1906.
22. E. Petersen, Z. phys. Chem., **4**, 384, 1889.
23. J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Leipzig, 1882, **V. 1**, 233, 236.
24. Ch. Truchot, C. R., **100**, 794, 1885.
25. Wietzel, Z. anorg. Chem., **116**, 71, 1921. Цитируется по [26], [20] и Эйтель, Физич. химия силикатов, Л., 1936.
26. F. Neumann, N. Jahrb. f. Mineral. Geol. Beilage, Bd. **53 A**, 1—58, 1926.
27. Ray, Proc. Roy. Soc., **101**, 509, 1922; цитир. по [20].
28. W. Roth, P. Chall, Z. Elektrochem., **34**, 185, 1928.
29. W. Roth, H. Troitzsch, Arch. Eisenhüttenwes., **6**, 79, 1932.
30. W. Roth, H. Richter, Arch. Eisenhüttenwes., **11**, 417, 1938.
31. Kelley, U. S. Bur. Mines. Bull. **383**; Landolt-Börnstein Tabell., Erg. **B III**, 2722.
32. H. Wartenberg, O. Fitzner, Z. anorg. Chem., **151**, 313, 1926.
33. J. Simons, J. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., **46**, 2183, 1924.
34. O. Ruff, W. Menzel, Z. anorg. Chem., **198**, 375, 1931.
35. S. H. Bauer, I. Beach, I. Simons, J. Am. Chem. Soc., **61**, 19, 1939.
36. P. Günther, K. Holm, H. Strunz, Z. physik. Chem., **B 43**, 229, 1939.
37. H. Wartenberg, R. Schütte, Z. anorg. Chem., **211**, 222, 1933.
38. O. Ruff, Bretschneider, Z. anorg. Chem., **217**, 19, 1934.
39. Gordon, J. Chem., Phys., **2**, 65, 549, 1934.
40. Giauque, Ashley, Phys. Rev., **43**, 81, 1933.
41. G. Murphy, J. Vance, J. Chem. Phys., **7**, 806, 1939.
42. Kelley, U. S. Bur. Mines. Bull., **350**, 1932; **394**, 1936.
43. E. O. Salant, D. E. Kirkpatrick, Phys. Rev., **46**, 318, 1934; **48**, 945, 1935.
44. Улих, Химическая термодинамика, Л., 1933, стр. 165. Вычислено из измерений Витцеля [25]. Келли [42] (Bull. **350**, **39**) приводит  $S = 9,9 \pm 0,2$ .
45. H. Miething, Tabellen, Berlin, 1920.
46. W. Roth, A. Bertram, Z. Elektrochem., **35**, 247, 1929.

## РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

### 1. РЕГУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ ВОДОРОДА

М. Г. Гоникберг

В течение последних лет Гильдебрандом [1] была разработана теория регулярных растворов, основанная на учете действия межмолекулярных сил. Теория регулярных растворов позволяет установить величину отклонений от законов идеальных растворов; она подтвердилась на большом экспериментальном материале [2]. Основное уравнение теории регулярных растворов

$$\ln \frac{a_1}{N_1} = \frac{v_1}{RT} \left( \frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 \left[ \left( \frac{\partial E}{\partial v} \right)_{1,T}^{1/2} - \left( \frac{\partial E}{\partial v} \right)_{2,T}^{1/2} \right]^2, \quad (1)$$

где  $a$  и  $N$  — активность и молярная доля компонента;  $v$  — молярный объем;  $\left( \frac{\partial E}{\partial v} \right)_T$  — внутреннее давление.

Применение уравнения (1) требует знания величин внутренних давлений компонентов раствора. В известном интервале температур  $\left( \frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = \frac{\Delta H - RT}{v}$ , где  $\Delta H$  — скрытая теплота испарения.

С другой стороны, при достаточно больших объемах  $\left( \frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = \frac{a}{v^2}$ , если предположить в этих условиях правильность уравнения ван-дер-Ваальса.

Гильдебранд указывает, что точнее было бы заменить в этих уравнениях молярные объемы  $v_1$  и  $v_2$  на парциальные молярные объемы  $\bar{v}_1$  и  $\bar{v}_2$ . Очевидно, что в случае растворов газов в жидкостях это указание является весьма существенным. Ниже мы подробнее остановимся на этом вопросе.

#### Растворы водорода при малых давлениях

Зная состав газовой фазы и пользуясь (при малом содержании пара растворителя в ней) правилом Льюиса-Рендалла, можно, исходя из уравнения (1), вычислять состав жидкой фазы по формуле:

$$-\lg N_1 = \lg f_1^{\circ} - \lg (f_1^{10} \cdot N_1') + \frac{v_1}{4,58 T} \left( \frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 \left( \frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2} \right)^2, \quad (2)$$

где  $f_1^{10}$  — летучесть чистого растворенного газа при общем давлении  $p$  над раствором;  $N_1'$  — молярная доля его в паровой фазе.

Для того чтобы установить применимость формулы (2) при температурах больших, чем  $T_{\text{крит}}$ , необходимо дать определение величины  $f_1^{\circ}$  (или  $p_1^{\circ}$ ) при  $T > T_{\text{крит}}$ , ибо при этих условиях, конечно, нельзя говорить об упругости насыщенного пара. Физический смысл величины  $f_1^{\circ}$  (или  $p_1^{\circ}$ ) в этих условиях заключается в том, что она определяет (при равенстве внутренних давлений компонентов раствора) максимальную растворимость газа в жидкости (в регулярном растворе).

Гильдебранд указывает, что в случае метана величина  $p_{\text{CH}_4}^{\circ}$  при  $T > T_{\text{прят}}$  может быть получена простой экстраполяцией по прямой на графике  $\lg p^{\circ}, \frac{1}{T}$  и дается формулой

$$\lg p^{\circ} = \frac{A}{4,58} \left( \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right), \quad (3)$$

где  $T_v$  — температура кипения, а  $A = \text{const}$ .

Мы приняли это, по существу эмпирическое, допущение и для водорода. Путем нанесения на график  $\lg p^{\circ}, \frac{1}{T}$  упругостей насыщенного пара водорода при температурах от  $-252,74$  до  $-239,91^{\circ} \text{C}$  [3] мы определили величину  $A$  в формуле (3);  $\frac{A}{4,58} \cong 57$ .

Мы предположили, что  $v_{\text{H}_2} = 28,6 \text{ см}^3$  (молярный объем жидкого водорода при  $p = 1$  атм). Это предположение впоследствии оказалось приближенно верным.

Для выяснения приложимости формулы (2) теории регулярных растворов к растворам водорода при малых давлениях, мы вычислили величину  $\left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_{\text{H}_2}$  при  $293,1^{\circ} \text{K}$  из данных [4, 5] о растворимости водорода в ряде неполярных и малополярных растворителей при парциальном давлении водорода, равном 1 атм. Вычисление производилось по вытекающей для этого случая из формулы (2) при  $N_1 \ll N_2$  формуле

$$-\lg N_1 = \lg f_1^{\circ} + \frac{v_1}{4,58T} \left[ \left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_{\text{H}_2} - \left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_L \right]^2,$$

где  $\left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_L$  — квадратный корень из внутреннего давления растворителя. Результаты расчета приведены в табл. 1<sup>1</sup>.

Таблица 1

| Растворитель             | $\mu \cdot 10^{18}$<br>CGSE | $\left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_L$ | $N_{\text{H}_2} \cdot 10^4$<br>мол. доли | $\left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_{\text{H}_2}$ |
|--------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--|---|
| Этиловый эфир . . . . .  | 1,14                        | 7,45                               | 6,05                                     | 2,10  |
| m-ксилол . . . . .       | 0,46                        | 8,10                               | 4,0                                      | 2,02  |
| Четыреххлористый углерод | 0                           | 8,54                               | 3,2                                      | 2,11  |
| Толуол . . . . .         | 0,37                        | 8,32                               | 3,7                                      | 2,10  |
| Бензол . . . . .         | 0                           | 9,00                               | 2,5                                      | 2,17  |
| Сероуглерод . . . . .    | 0                           | 9,98                               | 0,84                                     | 1,7   |

Среднее  $\left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_{\text{H}_2} = 2,10$  (без  $\text{CS}_2$ )

Из данных табл. 1 следует, что рассчитанные величины  $\left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_{\text{H}_2}$  весьма близко сходятся друг с другом, за исключением вычисленной по данным о растворимости в сероуглероде. Мы полагаем, однако, что этим отклонением можно пренебречь, так как оно может быть обусловлено неточностью эксперимента при столь малой растворимости  $\text{H}_2$  в  $\text{CS}_2$ .

Данные табл. 1 свидетельствуют о приложимости уравнения (1) к растворам водорода в ряде растворителей при  $293,1^{\circ} \text{K}$ .

<sup>1</sup> Величины  $\left(\frac{a^{1/2}}{v}\right)_L$  приведены в книге Гильдебранда. Экстраполированная величина  $f_{\text{H}_2}^{\circ} = 2,61$ .

Представляло интерес проверить приложимость теории регулярных растворов к нашим данным о растворимости водорода в жидком азоте [6] и жидком метане [7] при температурах 79,0—110° К. Однако эти данные можно считать достаточно точными лишь при относительно высоких давлениях, ибо точность анализа составляла 0,1%  $H_2$ . Произведенный подсчет [8] показал, что с ростом давления разность  $\left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_p^2$  увеличивается. Поэтому для выяснения приложимости теории регулярных растворов к концентрированным растворам газов в жидкостях при высоких давлениях необходимо установить зависимость  $\left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_p^2$  от давления. Экстраполированные к нулевому давлению разности  $\left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_{p=0}^2$  показали хорошую сходимость при близких температурах и давлениях, что также свидетельствует о приложимости теории регулярных растворов к этим системам.

Наконец, укажем еще на одно важное следствие теории регулярных растворов. При малых концентрациях растворенного газа  $\left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}\right)^2 \approx 1$ . Тогда из уравнения (2) получаем

$$\lg \frac{f_1^{10} \cdot N_1'}{N_1} = \lg f_1^{\circ} + \frac{v_1}{4,58 T} \left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_p^2; \quad (4)$$

с другой стороны, при малых давлениях и концентрациях  $\lg \frac{f_1^{10} \cdot N_1'}{N_1} = \lg K$  (закон Генри).

Следовательно, при этих условиях

$$\lg K = \lg f_1^{\circ} + \frac{v_1}{4,58 T} \left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_{p=0}^2. \quad (5)$$

Таким образом оказывается возможным рассчитывать коэффициенты Генри при малых давлениях и концентрациях.

### Растворы водорода при высоких давлениях

При высоких давлениях в ряде случаев приходится иметь дело с концентрированными растворами газов в жидкостях.

Наиболее полные данные для высоких давлений относятся к растворам водорода в ряде неполярных растворителей при низких температурах. Сюда относятся работы по равновесию  $H_2 - N_2$  [9, 6, 10],  $H_2 - CO$  [9],  $H_2 - CH_4$  [11, 7, 10],  $H_2 - C_2H_4$  [12] и  $H_2 - C_2H_6$  [13].

Бесконечно-разбавленные растворы при высоких давлениях вполне удовлетворительно описываются уравнением Кричевского и Казарновского [14]

$$\lg \frac{f_1}{N_1} = \lg K + \frac{\bar{v}_1 (p - p_2^{\circ})}{2,303 RT}. \quad (6)$$

Для описания концентрированных растворов газов в неполярных жидкостях при высоких давлениях можно воспользоваться теорией регулярных растворов. Для этого мы объединим формулы (2), (5) и (6). При этом получается уравнение, выражающее зависимость величины  $\lg \frac{f_1}{N_1}$  от давления и от концентрации:

$$\lg \frac{f_1}{N_1} = \lg f_1^{\circ} + \frac{v_1}{4,58 T} \left(\frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2}\right)^2 \left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_{p=0}^2 + \frac{\bar{v}_1 (p - p_2^{\circ})}{2,303 RT}. \quad (7)$$

Из сопоставления формул (2) и (7) следует, что

$$\left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_p^2 = \left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_{p=0}^2 + \frac{\bar{v}_1 \cdot 1,982}{v \cdot 82,07} (p - p_2^0) \left(\frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2 v_2}\right)^2 \quad (8)$$

Из формулы (8) видно, что, откладывая на графике вычисляемые по опытным данным величины  $\left(\frac{a_1^{1/2}}{v_1} - \frac{a_2^{1/2}}{v_2}\right)_p^2$  против  $(p - p_2^0) \left(\frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2 v_2}\right)^2$ , мы получим кривую, по наклону которой в любой точке можно найти соответствующие величины  $\bar{v}_1$ . Если допущение о независимости пар-

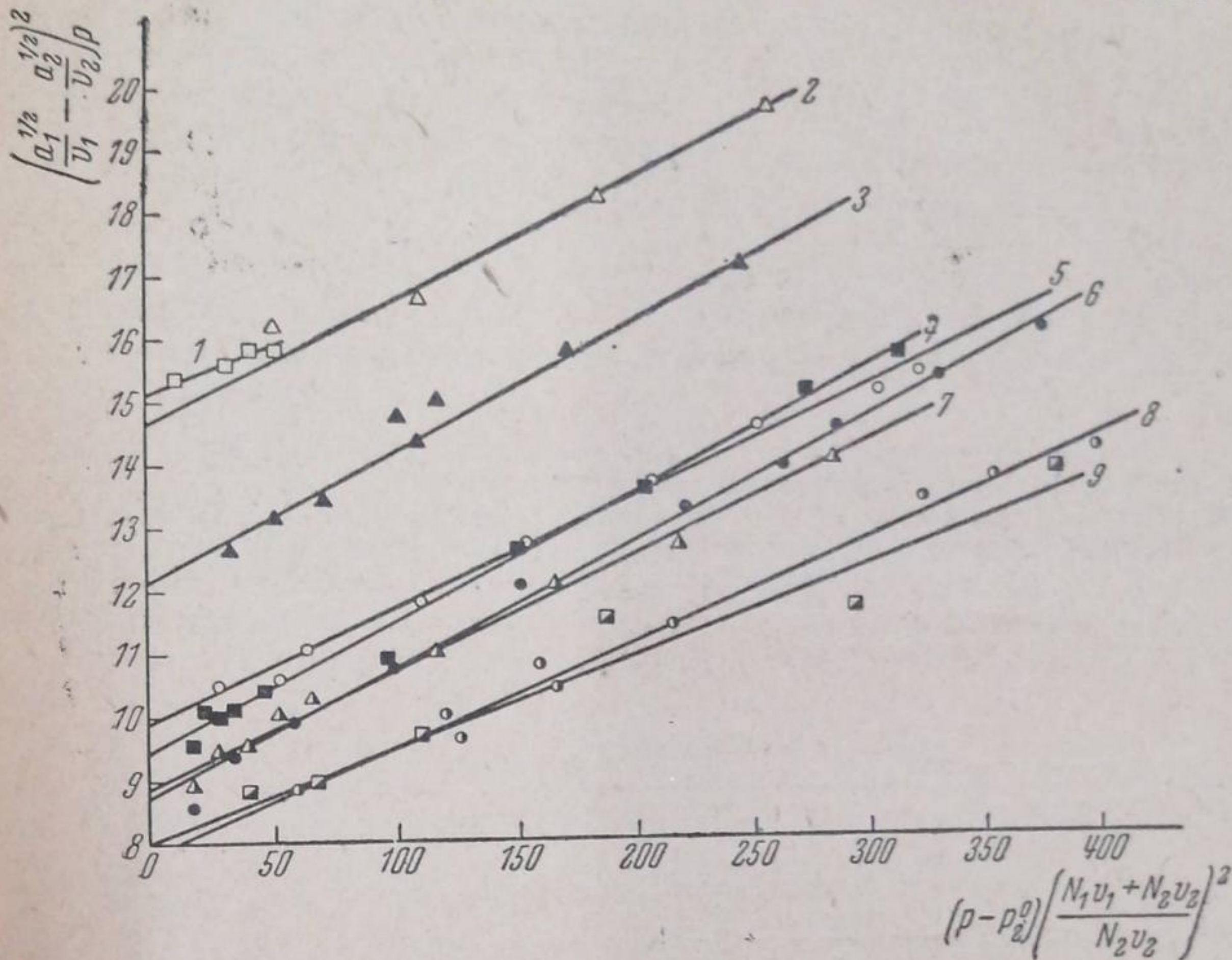


Рис. 1. 1.  $H_2 - C_2H_4$  ( $188,1^\circ K$ ); 2.  $H_2 - CH_4$  ( $90,3^\circ K$ ); 3.  $H_2 - CH_4$  ( $110,0^\circ K$ ); 4.  $H_2 - CO$  ( $68,1^\circ K$ ); 5.  $H_2 - N_2$  ( $63,1^\circ K$ ); 6.  $H_2 - CO$  ( $73,1^\circ K$ ); 7.  $H - N_2$  ( $68,1^\circ K$ ); 8.  $H_2 - CO$  ( $83,1^\circ K$ ); 9.  $H_2 - N_2$  ( $78,1^\circ K$ )

циального молярного объема растворенного газа от концентрации и давления окажется приемлемым и для концентрированных растворов, то на упомянутом графике должна получиться прямая, по угловому коэффициенту которой находится  $\bar{v}_1$ , а по отрезку, отсекаемому на ординате, — коэффициент Генри при  $p, N \rightarrow 0$ .

Нами произведена проверка этого положения по данным о равновесии  $H_2 - CO$  [9] при  $68,1; 73,1$  и  $83,1^\circ K$  до давлений  $200-225$  атм и концентраций  $40,1\%$   $H_2$ ;  $H_2 - N_2$  [9] при  $63,1; 68,1$  и  $78,1^\circ K$  до давления  $160-215$  атм и концентраций  $37,9\%$   $H_2$ ;  $H_2 - CH_4$  [11] при  $90,3$  и  $110,0^\circ K$  до давлений  $190-220$  атм и концентраций  $15,6\%$   $H_2$  и, наконец,  $H_2 - C_2H_4$  [12] при  $188,1^\circ K$  до давления  $50$  атм и концентраций до  $3,6\%$   $H_2$ .

Величина  $f_{H_2}$  высчитывалась по правилу Льюиса-Рендалла. Летучести водорода находились по графикам Ньютона [15].

На рис. 1 нанесены упомянутые выше данные о растворимости  $H_2$  в  $N_2, CO, CH_4$  и  $C_2H_4$  в координатах, соответствующих предложенному нами уравнению (8). Прямые линии на графике (рис. 1) свидетельствуют о постоянстве (в пределах ошибок опыта) парциальных молярных объемов растворенного водорода в данном растворителе при различных концентрациях и давлениях.



В табл. 2 приводятся вычисленные по этим прямым величины  $\bar{v}_{H_2}$ .

Таблица 2

| Растворитель                            | $T^\circ K$ | $\bar{v}_{H_2}$ см <sup>3</sup> |
|---|-------------|---------------------------------|
| CO . . . . .                            | 68,1        | 28,2                            |
| CO . . . . .                            | 73,1        | 27,5                            |
| CO . . . . .                            | 83,1        | 22,6                            |
| N <sub>2</sub> . . . . .                | 63,1        | 25,1                            |
| N <sub>2</sub> . . . . .                | 78,1        | 25,2                            |
| N <sub>2</sub> . . . . .                | 88,1        | 19,9                            |
| CH <sub>4</sub> . . . . .               | 90,3        | 27,6*                           |
| CH <sub>4</sub> . . . . .               | 110,0       | 28,7                            |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . . | 188,1       | 22,5                            |

Из данных табл. 2 можно сделать вывод о том, что вблизи точки замерзания растворителей (65,9°K для CO, 63,1°K для N<sub>2</sub>, 90,1°K для CH<sub>4</sub>) парциальные молярные объемы растворенного водорода близки по своей величине друг к другу и к молярному объему жидкого водорода при  $p = 1$  атм (28,6 см<sup>3</sup>). Примерно те же величины получаются и при приближенном (благодаря отсутствию данных о составе паровой фазы) расчете данных о растворимости H<sub>2</sub> в бензоле при 298,1°K [16].

Следует отметить, что при расчете перечисленных выше данных по уравнению Кричевского и Казарновского в ряде случаев получаются отрицательные величины парциальных молярных объемов водорода, что является чрезвычайно сомнительным.

Остановимся на выяснении источника возможных ошибок при вычислении парциальных молярных объемов растворенного газа по уравнению (7).

Как мы уже указывали, одним из важных допущений теории Гильдебранда [1] является замена в основном уравнении теории регулярных растворов величин парциальных молярных объемов на молярные объемы. Попытаемся установить, в какой мере это допущение может повлиять на величину  $\bar{v}_1$ , вычисленную по уравнению (7).

При расчете по уравнению (6)

$$\bar{v}_1 = \frac{2,303 \cdot 82,07 \cdot T \left[ \left( \lg \frac{f_1}{N_1} \right)_{II} - \left( \lg \frac{f_1}{N_1} \right)_{I} \right]}{p_{II} - p_I} \quad (9)$$

К тому же выражению мы придем, если будем вести расчет по уравнению (7) при  $N_1 \ll N_2$ , т. е. полагая  $\left( \frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2 \cong 1$ .

Если же  $\left( \frac{N_2 v_2}{N_1 v_1 + N_2 v_2} \right)^2$  не равно 1, то из уравнения (7) следует более сложное выражение для  $v_1$

$$v_1 = 2,303 \cdot 82,07 \cdot T \frac{\left[ \left( \lg \frac{f_1}{N_1 f_1^0} \right)_{II} \left( \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2 v_2} \right)_{II}^2 - \left( \lg \frac{f_1}{N_1 f_1^0} \right)_{I} \left( \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2 v_2} \right)_{I}^2 \right]}{(p_{II} - p_2^0) \left( \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2 v_2} \right)_{II}^2 - (p_I - p_2^0) \left( \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2 v_2} \right)_{I}^2} \quad (10)$$

В уравнении (10) молярные объемы, в отличие от самого уравнения (7), встречаются лишь в виде повторяющейся величины  $\left( \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2}{N_2 v_2} \right)^2$ . Если парциальные молярные объемы не очень сильно отличаются от молярных объемов, то замена последних на первые в уравнении (10) не должна привести к значительным изменениям величины правой части уравнения.

Следует отметить, что вычисленные по уравнению (7) величины  $\bar{v}_{H_2}$  выше вычисленных (где это возможно) по уравнению (6). Быть может, этим и объясняется тот факт, что dilatометрически определенные величины  $\bar{v}$  выше вычисленных по уравнению (6) [17].

Нам кажется, что изложенные выше данные показывают приложимость теории регулярных растворов к концентрированным растворам водорода в неполярных жидкостях при высоких давлениях. Полученное при этом

\* Расчет этих данных по уравнению (6) дал  $\bar{v}_{H_2} \cong$  около 6 см<sup>3</sup>.

постоянство парциальных молярных объемов водорода при различных давлениях и концентрациях свидетельствует, очевидно, о том, что зависимость  $\bar{v}_{H_2}$  от  $p$  и  $N$  не приводит к отклонениям, превышающим ошибки экспериментальных определений состава жидкой и паровой фаз и других погрешностей опыта.

Близость величин  $\bar{v}_{H_2}$  при известных условиях, к молярному объему жидкого водорода при  $p=1$  атм является весьма интересным фактом, требующим, однако, дополнительной проверки на примере других газов. К сожалению, уже отмечавшаяся выше скудность экспериментального материала затрудняет пока приложение теории регулярных растворов к растворам других газов.

Зная  $\bar{v}_1$ , мы могли бы вычислять также величины  $\frac{a_1^{1/2}}{\bar{v}_1}$  непосредственно из константы  $a$  в уравнении ван-дер-Ваальса. Однако при отсутствии дилатометрически определенных значений  $\bar{v}_1$  такой расчет, согласно вышеизложенному, будет точен лишь при температурах, близких к температуре замерзания растворителя, когда  $\bar{v}_1$  близко к  $v_1$ . Для водорода при этих условиях  $\frac{a^{1/2}}{v_1} \cong 2,69$ .

Нами была сделана попытка [8] найти приближенную экстраполяционную формулу для вычисления внутренних давлений водорода при  $T > T_{\text{крит}}$ . Естественно, что весьма приближенный характер этой формулы не позволяет уверенно пользоваться ею для вычисления растворимости. Уточнение этого вопроса на новом экспериментальном материале является предметом нашей дальнейшей работы.

### Выводы

1. Установлена приложимость теории регулярных растворов к растворам водорода в неполярных и малополярных растворителях.

2. Предложено уравнение, охватывающее равновесные состояния в системе газ—жидкость при высоких концентрациях и давлениях. Показана приложимость этого уравнения к растворам водорода в жидком метане, азоте, окиси углерода и этилене.

3. Показано, что парциальные молярные объемы водорода в указанных растворителях при известных условиях близки к молярному объему жидкого водорода при  $p=1$  атм.

4. Установлено, что допущение о независимости парциального молярного объема растворенного газа от давления и концентрации в рассмотренных системах не приводит к погрешностям, превышающим ошибки опыта.

5. Указана возможность приближенного расчета коэффициентов Генри при малых давлениях и концентрациях для растворов газа в неполярных и малополярных растворителях.

В заключение выражаю благодарность И. Р. Кричевскому за советы и внимание к настоящей работе.

Москва  
Всесоюзный электротехнический  
институт

Поступило в редакцию  
29 февраля 1940 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, 1938.
2. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 57, 866, 1935.
3. Cath, Onnes, Comm. Leiden № 152a; Martinez, Onnes, Comm. Leiden, № 156b; Mathias, Crommelin, Onnes, Comm. Leiden, № 154b; Onnes, Crommelin, Comm. Leiden, № 173a; Onnes, Crommelin, Cath, Comm. Leiden, № 151c.
4. Horiuti, Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, 17, 125, 1931.

5. Just, Z. phys. Chem., 37, 342, 1901.
  6. Гоникберг, Фастовский, Гурвич, Журнал физич. химии, 13, 1669, 1939.
  7. Фастовский, Гоникберг, Журнал физич. химии, 14, 257, 1940.
  8. Гоникберг, Acta Physicochimica URSS, 12, 489, 1940.
  9. Verschoyle, Phil. Trans. Roy. Soc., A 230, 189, 1931.
  10. Штеккель, Цин, Журнал хим. пром., 16, № 8, 1939.
  11. Freeth, Verschoyle, Proc. Roy. Soc., A 130, 435, 1931.
  12. Лихтер, Тихонович, Журнал техн. физ., 9, 1916, 1939.
  13. Левитская, Пряников, Журнал техн. физ., 9, 1849, 1939.
  14. Кричевский, Казарновский, Журнал физич. химии, 6, 1320, 1935.
  15. Newton, Ind. Eng. Chem., 27, 302, 1935.
  16. Ипатьев, Левина, Журнал физич. химии, 6, 632, 1935.
  17. Ильинская, Парциальные молярные объемы (диссертация 1940 г.).
-

## О РАСПРЕДЕЛЕНИИ СОРАСТВОРИМОЙ ЖИДКОСТИ МЕЖДУ ДВУМЯ ЧАСТИЧНО СМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Д. Н. Тарасенков

Применение закона распределения Нернста [1] к трехкомпонентным расслаивающимся системам, в случае одной пары частично смешивающихся компонентов, ограничивается областью разбавленных растворов и обязательным условием, что концентрация сорастворимого компонента не должна влиять на взаимную растворимость двух жидких фаз.

В действительности, строго говоря, распределенное вещество всегда влияет на взаимную растворимость двух частично смешивающихся жидкостей.

Кроме того, в простейшую формулу закона распределения ( $\frac{x_1}{x_2} = \text{const}$ ) приходится вводить поправки на диссоциацию, ассоциацию или химическую реакцию, которые могут иметь место при том или ином равновесии.

Наличие подобных многочисленных поправок, которые очень часто с достаточной точностью и достоверностью не могут быть учтены, приводят к тому, что полное постоянство коэффициента распределения очень редко, или вернее, как говорит Тейлор [2], даже никогда не наблюдалось.

Изучению распределения растворимого вещества между двумя несмешивающимися жидкостями посвящено весьма большое количество работ [3]. Из них мы остановимся лишь на работе Ханда [4], который, основываясь на работах Бэнкрофта [5], предложил нижеследующее эмпирическое уравнение, выражающее распределение сорастворимого компонента между двумя жидкими фазами. Это уравнение применимо для высоких концентраций сорастворимого компонента (включительно до критической точки) для систем, в которых прибавление третьего компонента повышает взаимную растворимость двух жидких фаз:

$$\frac{a_1}{b_1 + k_H c_2} = \frac{a_2}{b_2 + k_H c_2},$$

где  $a$  — концентрация сорастворимого компонента;  $b$  и  $c$  — концентрации несмешивающихся компонентов; индексы обозначают верхний и нижний слои;  $k_H$  — константа.

Это уравнение есть общее уравнение распределения сорастворимого жидкого компонента, которое совпадает с законом Нернста в частном случае, когда оба компонента остаются несмешивающимися при прибавлении третьего компонента.

Из уравнения Ханда следует:

$$\frac{a_2 b_1 - a_1 b_2}{a_1 c_2 - a_2 c_1} = k_H.$$

Ханд нашел только четыре тройных расслаивающихся системы, для которых состав каждой фазы был определен аналитическим методом.

К этим системам относятся: 1) бензол—уксусная кислота—вода, 2) бензол—спирт—вода, 3) хлороформ—уксусная кислота—вода и 4) хлороформ—ацетон—вода.

Воспользовавшись экспериментальными данными для этих систем, Ханд проверил справедливость своего уравнения и получил постоянство величины  $k_H$  для каждой системы. Правда, для очень разбавленных растворов наблюдаются большие расхождения.

Исходя из ранее данного нами эмпирического правила пересечения конод в одной точке [6], можно вывести уравнение, выражающее распределение сорастворимого компонента по фазам.

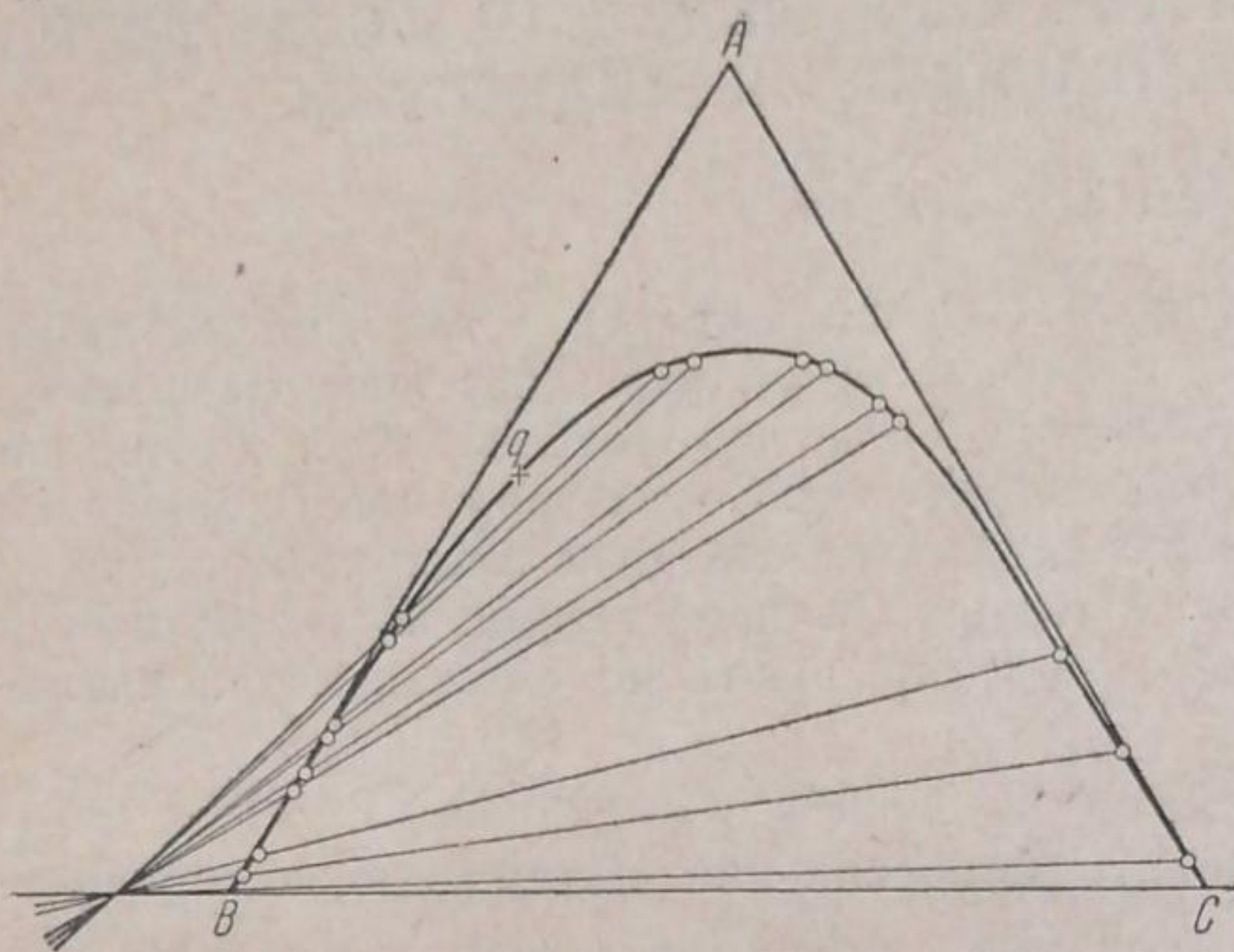


Рис. 1

Допустим, что система состоит из трех жидких компонентов  $A$ ,  $B$  и  $C$ , из которых две пары  $A$  и  $B$ , а также  $A$  и  $C$  смешиваются друг с другом во всех отношениях, но одна пара  $B$  и  $C$  смешиваются частично. Прибавляя сорастворимый компонент  $A$  к расслоившейся смеси  $B—C$ , мы можем получить ряд сопряженных тройных растворов, включительно до критической точки  $q$ , а следовательно, и соответствующий им ряд конод, как это показано на рис. 1.

Точку пересечения любой коноды с основанием треугольника можно найти математическим путем, воспользовавшись косоугольной системой координат. За начало координат можно взять вершину треугольника  $B$ , за ось абсцисс ( $c$ ) — основание  $BC$  и за ось ординат ( $a$ ) — сторону  $BA$ . В таком случае любая конода может быть выражена уравнением прямой, проходящей через две точки:

$$\frac{a - a_1}{a_2 - a_1} = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1},$$

где  $a_1$  и  $c_1$ ,  $a_2$  и  $c_2$  — координаты сопряженных растворов.

Так как коноды пересекают ось абсцисс, то принимая в этом уравнении  $a = 0$  и решая его относительно  $c$ , находим абсциссу точки пересечения коноды с основанием треугольника:

$$\frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} = c.$$

Нахождение абсцисс точек пересечения конод по этому уравнению, на основании полученных аналитическим методом нами и другими авторами экспериментальных данных, показало, что для каждой системы при данной температуре в пределах ошибок опыта:

$$\frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} = \text{const}, \quad (1)$$

т. е. коноды при своем продолжении пересекаются в одной точке, лежащей на основании треугольника.

Преобразуем наше уравнение следующим образом:

$$\frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} = k$$

$$\begin{aligned} a_2 c_1 - a_1 c_2 &= ka_2 - ka_1 \\ a_2 c_1 - ka_2 &= a_1 c_2 - ka_1 \\ a_2 (c_1 - k) &= a_1 (c_2 - k), \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{a_1}{c_1 - k} = \frac{a_2}{c_2 - k}, \quad \text{или} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1 - k}{c_2 - k}. \quad (2)$$

Последнее уравнение и выражает распределение сорастворимого компонента по фазам. Наше уравнение дает эту зависимость в более простой форме, чем уравнение Ханда.

Из уравнения (2) видно, что коэффициент распределения будет меняться от некоторого значения при небольшой концентрации сорастворимого компонента  $A$  до 1, когда  $c_1 = c_2$ , что имеет место в критической точке.

Далее, для каждой изученной нами системы, а также для систем, изученных аналитическим методом другими авторами, в особых графиках будут приведены численные значения констант, полученных по нашему уравнению (1) и для сравнения по уравнению Ханда.

Таблица 1

Система спирт — бензол — вода при 20° в вес. % по данным Тарасенкова и Положинцевой [7]

| № опыта | Верхняя фаза |              |            | Нижняя фаза |                  |            | Константа Ханда | Константа автора |
|---------|--------------|--------------|------------|-------------|------------------|------------|-----------------|------------------|
|         | спирт $a_1$  | бензол $b_1$ | вода $c_1$ | спирт $a_2$ | бензол $b_2$     | вода $c_2$ |                 |                  |
| 1       | 1,61         | 97,14        | 1,25       | 28,07       | 0,10             | 71,83      | 33,2            | -3,04            |
| 2       | 8,55         | 88,63        | 2,82       | 48,09       | 6,91             | 45,00      | 16,9            | -6,3             |
| 3       | 12,77        | 83,92        | 3,81       | 51,54       | 15,84            | 32,62      | 19              | -5,6             |
| 4       | 19,14        | 75,48        | 5,38       | 46,80       | 31,64            | 21,56      | 18,2            | -5,8             |
| 5       | 22,34        | 72,49        | 5,17       | 45,49       | 35,49            | 18,90      | 13,40           | -8,1             |
| 6       | 25,85        | 67,94        | 6,31       | 41,79       | 44,71            | 13,50      | 19,35           | -5,5             |
|         |              |              |            |             | Среднее значение |            | 17,4<br>(±23%)  | -6,26<br>(±29%)  |

Из последней графы табл. 1 видно, что численное значение абсциссы точек пересечения конод со стороной (основанием) треугольника колеблется в небольших пределах, а принимая во внимание ошибки опыта, это значение можно считать постоянной величиной для изотермы +20°.

В опыте 1 ошибка опыта очень велика, вследствие небольшой точности определения столь малых количеств бензола, как 0,1% (см. 6-ю графу). Повидимому, ошибка опыта также велика в опыте № 5, для которого получается большое отклонение константы, рассчитанной как по нашему уравнению, так и по уравнению Ханда.

Ошибку в этом опыте можно видеть из полученного процентного содержания воды в верхней фазе (см. 4-ю графу); цифра 5,17% отклоняется от закономерного изменения содержания воды в верхней фазе по мере приближения к критической точке.

Числовое значение нашей константы показывает, на расстоянии скольких делений точка пересечения конод находится от начала координат (цена одного деления равна 1/100 длины стороны треугольника Гиббса), а отрицательный знак показывает, что точка пересечения находится влево от начала координат.

Графическое изображение экспериментальных данных [6] также, говорит за то, что коноды, в пределах ошибок опыта, пересекаются в одной точке.

Для этой же системы мы приводим результаты расчета на основании экспериментальных данных Тейлора [8], полученных последним при 25°.

Таблица 2  
Система спирт — бензол — вода при 25° в вес. % по данным Тейлора

| № опыта          | Верхняя фаза |              |            | Нижняя фаза |              |            | Константа Ханда   | Константа автора  |
|------------------|--------------|--------------|------------|-------------|--------------|------------|-------------------|-------------------|
|                  | спирт $a_1$  | бензол $b_1$ | вода $c_1$ | спирт $a_2$ | бензол $b_2$ | вода $c_2$ |                   |                   |
| 1                | 8,1          | 91,2         | 0,7        | 41,6        | 2,8          | 55,6       | 9,0               | -12,6             |
| 2                | 11,2         | 87,6         | 1,2        | 47,9        | 5,9          | 46,2       | 8,4               | -12,5             |
| 3                | 15,5         | 82,5         | 2,0        | 51,9        | 10,9         | 37,2       | 8,3               | -12,9             |
| 4                | 21,1         | 75,5         | 3,4        | 52,5        | 20,9         | 26,6       | 8,4               | -12,2             |
| 5                | 28,5         | 65,9         | 5,6        | 46,8        | 36,5         | 16,7       | 8,8               | -11,7             |
| 6                | 32,1         | 60,8         | 7,1        | 42,3        | 45,1         | 12,6       | 10,8              | -10,3             |
| Среднее значение |              |              |            |             |              |            | 8,95<br>(± 20,7%) | 12,0<br>(± 14,2%) |

Таким образом и для изотермы +25° мы получаем при расчете по нашему уравнению, в пределах ошибок опыта, постоянные значения абсцисс точек пересечения конод с основанием треугольника; графическое изображение конод [6] подтверждает это правило. С повышением температуры увеличилось абсолютное значение константы, т. е. точка пересечения конод для данной системы стала лежать дальше от вершины треугольника.

Таблица 3  
Система спирт — толуол — вода при 20° в вес. % по данным Тарасенкова и Положинцевой [7]

| № опыта          | Верхняя фаза |              |            | Нижняя фаза |              |            | Константа Ханда   | Константа автора   |
|------------------|--------------|--------------|------------|-------------|--------------|------------|-------------------|--------------------|
|                  | спирт $a_1$  | толуол $b_1$ | вода $c_1$ | спирт $a_2$ | толуол $b_2$ | вода $c_2$ |                   |                    |
| 1                | 1,60         | 96,20        | 2,20       | 31,37       | 0,40         | 68,23      | 75,0              | -1,34              |
| 2                | 4,67         | 93,88        | 1,55       | 46,56       | 3,44         | 50,00      | 27,2              | -3,86              |
| 3                | 9,66         | 88,27        | 2,07       | 53,37       | 18,10        | 28,53      | 27,6              | -3,77              |
| 4                | 47,38        | 39,50        | 13,12      | 21,45       | 75,24        | 3,31       | 21,7              | -4,82              |
| Среднее значение |              |              |            |             |              |            | 25,5<br>(± 17,5%) | -4,15<br>(± 13,5%) |

Значительное отклонение значения константы в первом опыте объясняется тем, что в состав сопряженных растворов входят очень малые количества толуола (0,40%) и спирта (1,60%), при определении которых вносится большая ошибка; это особенно видно на концентрации воды, которая определяется по разности, в верхней фазе (2,20%); получается так, что в 1-м опыте, при меньшем содержании спирта и большем содержании бензола, воды растворяется больше, чем во 2-м опыте, чего быть не может.

Вообще говоря, определение состава трехкомпонентных сопряженных растворов, содержащих, кроме воды, две органические жидкости, задача довольно трудная, вследствие чего в определение состава иногда вносятся очень большие ошибки.

Таблица 4

Система спирт — циклогексан — вода при 25° в вес. % по данным Тарасеникова и Паульсен [9]

| № опыта          | Верхняя фаза |                    |            | Нижняя фаза |                    |            | Константа Ханда | Константа автора  |
|------------------|--------------|--------------------|------------|-------------|--------------------|------------|-----------------|-------------------|
|                  | спирт $a_1$  | цикло-гексан $b_1$ | вода $c_1$ | спирт $a_2$ | цикло-гексан $b_2$ | вода $c_2$ |                 |                   |
| 1                | 0,61         | 99,07              | 0,32       | 45,98       | 1,19               | 52,83      | 260             | -0,47             |
| 2                | 1,56         | 98,09              | 0,35       | 54,98       | 1,35               | 43,67      | 1104            | -0,91             |
| 3                | 9,89         | 88,96              | 1,15       | 66,24       | 22,19              | 11,57      | 1246            | -0,81             |
| Среднее значение |              |                    |            |             |                    |            | 870<br>(±70,1%) | -0,73<br>(±35,6%) |

Вычисленные константы и графическое изображение экспериментальных данных говорят за то, что коноды в пределах ошибок опыта пересекаются в одной точке. Точка пересечения лежит в пределах первого деления, влево от начала координат.

Таблица 5

Система уксусная кислота — бензол — вода при 25° в вес. % по данным Ханда [4]

| № опыта          | Верхняя фаза           |              |            | Нижняя фаза            |              |            | Константа Ханда  | Константа автора   |
|------------------|------------------------|--------------|------------|------------------------|--------------|------------|------------------|--------------------|
|                  | уксусная кислота $a_1$ | бензол $b_1$ | вода $c_1$ | уксусная кислота $a_2$ | бензол $b_2$ | вода $c_2$ |                  |                    |
| 1                | 0,15                   | 99,849       | 0,001      | 4,56                   | 0,04         | 95,4       | 31,8             | -3,24              |
| 2                | 1,4                    | 98,56        | 0,04       | 17,7                   | 0,20         | 82,1       | 15,2             | -6,7               |
| 3                | 3,27                   | 96,62        | 0,11       | 29,0                   | 0,40         | 70,6       | 12,3             | -8,85              |
| 4                | 13,3                   | 86,4         | 0,4        | 56,9                   | 3,30         | 39,8       | 9,4              | -12,5              |
| 5                | 15,0                   | 84,5         | 0,5        | 59,2                   | 4,0          | 36,8       | 9,7              | -11,88             |
| 6                | 19,9                   | 79,4         | 0,7        | 63,9                   | 6,5          | 29,6       | 8,9              | -12,47             |
| 7                | 22,8                   | 76,35        | 0,85       | 64,8                   | 7,7          | 27,5       | 8,0              | -13,79             |
| 8                | 31,0                   | 67,1         | 1,9        | 65,8                   | 18,1         | 16,1       | 9,7              | -11,79             |
| 9                | 35,3                   | 62,2         | 2,5        | 64,5                   | 21,1         | 14,4       | 9,2              | -11,83             |
| 10               | 37,8                   | 59,2         | 3,0        | 63,4                   | 23,4         | 13,2       | 9,0              | -11,92             |
| 11               | 44,7                   | 50,7         | 4,6        | 59,3                   | 30,0         | 10,7       | 8,0              | -14,07             |
| Среднее значение |                        |              |            |                        |              |            | 8,99<br>(±11,2%) | -12,52<br>(±12,4%) |

Константы для сопряженных растворов 1, 2 и 3 сильно отличаются от последующих, что объясняется, по всей вероятности, большими ошибками анализов при определении малых концентраций компонентов, особенно бензола в нижней фазе.

Повидимому, состав сопряженных растворов в опытах 1 и 2 определен недостаточно точно, о чем можно судить по отступлению от закономерного изменения концентрации хлороформа в верхней фазе (0,92; 0,79; 1,21; 1,85 и т. д.) и воды в нижней фазе (0,72; 1,79; 0,82; 1,13 и т. д.).

Этим фактом, надо полагать, и объясняется наибольшее отклонение констант от среднего значения в опытах 1 и 2.

На примере данной системы наблюдается та же закономерность, что и в предыдущих случаях (табл. 7).



Таблица 6

Система уксусная кислота — хлороформ — вода при 25° в вес. % по данным Райт, Томсон и Леон [10]

| № опыта          | Верхняя фаза           |                 |            | Нижняя фаза            |                 |            | Константа Ханда  | Константа автора  |
|------------------|------------------------|-----------------|------------|------------------------|-----------------|------------|------------------|-------------------|
|                  | уксусная кислота $a_1$ | хлороформ $b_1$ | вода $c_1$ | уксусная кислота $a_2$ | хлороформ $b_2$ | вода $c_2$ |                  |                   |
| 1                | 6,46                   | 0,92            | 92,62      | 1,04                   | 98,24           | 0,72       | 6,91             | -16,9             |
| 2                | 17,69                  | 0,79            | 81,52      | 3,83                   | 94,98           | 1,19       | 5,77             | -21               |
| 3                | 25,10                  | 1,21            | 73,69      | 6,77                   | 91,85           | 1,38       | 4,95             | -25,4             |
| 4                | 27,73                  | 1,85            | 70,42      | 7,95                   | 91,23           | 0,82       | 4,77             | -27,2             |
| 5                | 33,71                  | 2,47            | 63,32      | 11,05                  | 87,82           | 1,13       | 4,42             | -29,2             |
| 6                | 44,12                  | 7,30            | 48,58      | 17,72                  | 80,00           | 2,28       | 4,52             | -28,6             |
| 7                | 49,36                  | 12,82           | 37,82      | 23,52                  | 72,86           | 3,62       | 4,58             | -27,7             |
| 8                | 50,18                  | 15,11           | 34,71      | 25,75                  | 70,13           | 4,12       | 4,59             | -27               |
| 9                | 50,56                  | 18,33           | 31,11      | 27,65                  | 67,15           | 5,20       | 5,06             | -25               |
| 10               | 49,41                  | 25,20           | 25,39      | 32,08                  | 59,99           | 7,93       | 4,12             | -22,6             |
| 11               | 47,87                  | 28,85           | 23,28      | 34,61                  | 55,81           | 9,58       | 5,04             | -26,6             |
| Среднее значение |                        |                 |            |                        |                 |            | 4,98<br>(±38,8%) | -25,2<br>(±32,9%) |

Таблица 7

Система ацетон — хлороформ — вода [4] при 25° в вес. %

| № опыта          | Верхняя фаза |                 |            | Нижняя фаза  |                 |            | Константа Ханда  | Константа автора |
|------------------|--------------|-----------------|------------|--------------|-----------------|------------|------------------|------------------|
|                  | ацетон $a_1$ | хлороформ $b_1$ | вода $c_1$ | ацетон $a_2$ | хлороформ $b_2$ | вода $c_2$ |                  |                  |
| 1                | 15,8         | 1,23            | 82,97      | 28,7         | 70,0            | 1,3        | 0,455            | 183,0            |
| 2                | 25,6         | 1,29            | 73,11      | 42,1         | 55,7            | 2,2        | 0,455            | 183,1            |
| 3                | 36,0         | 1,71            | 62,29      | 52,7         | 42,9            | 4,4        | 0,465            | 187,1            |
| 4                | 42,7         | 3,20            | 54,1       | 56,5         | 35,8            | 7,7        | 0,495            | 197,1            |
| 5                | 49,3         | 5,1             | 45,6       | 61,3         | 28,4            | 10,3       | 0,474            | 190,6            |
| 6                | 55,7         | 9,8             | 34,5       | 61,0         | 20,4            | 18,6       | 0,505            | 201,6            |
| Среднее значение |              |                 |            |              |                 |            | 0,475<br>(±6,3%) | 190,5<br>(±5,8%) |

При сохранении прежней системы координат точка пересечения конод лежит вправо от начала координат, а потому ее абсцисса имеет положительный знак, чем и отличается данная система от всех предыдущих (в данной системе коноды наклонены в другую сторону).

Для всех рассмотренных систем был произведен перерасчет состава сопряженных растворов с весовых процентов на молярные. Исходя из молярных процентов, были вычислены абсциссы точек пересечения конод по нашему уравнению (1). Вычисление показало, что в случае выражения состава сопряженных растворов в молярных процентах абсцисса точек пересечения конод, принимая иное числовое значение в пределах ошибок опыта, остается постоянной для данной изотермы.

Приводим для примера данные, в молярных процентах лишь для одной системы, а именно последней, и вычисленные константы по нашему уравнению и уравнению Ханда.

В результате перехода на молярные проценты в системе ацетон—хлороформ—вода, максимальное отклонение от среднего значения нашей константы уменьшилось до  $\pm 0,46\%$ , т. е. наблюдается очень близкое

совпадение констант. В некоторых же системах при переходе на молярные проценты относительное максимальное отклонение от среднего значения константы увеличивается. То же самое наблюдается и с константой Ханда.

Таблица 8

Система ацетон — хлороформ — вода при 25° в мол. %

| № опыта          | Верхняя фаза |                 |            | Нижняя фаза  |                 |            | Константа Ханда    | Константа втора   |
|------------------|--------------|-----------------|------------|--------------|-----------------|------------|--------------------|-------------------|
|                  | ацетон $a_1$ | хлороформ $b_1$ | вода $c_1$ | ацетон $a_2$ | хлороформ $b_2$ | вода $c_2$ |                    |                   |
| 1                | 5,57         | 0,21            | 94,22      | 42,88        | 50,55           | 6,26       | 0,0684             | 107,4             |
| 2                | 9,78         | 0,24            | 80,98      | 55,20        | 35,51           | 9,29       | 0,0685             | 107,4             |
| 3                | 15,15        | 0,37            | 84,48      | 60,07        | 23,77           | 16,16      | 0,0700             | 107,5             |
| 4                | 19,54        | 0,71            | 79,75      | 57,24        | 17,63           | 25,13      | 0,0746             | 108,1             |
| 5                | 24,81        | 1,25            | 73,94      | 56,60        | 12,75           | 30,65      | 0,0717             | 107,8             |
| 6                | 32,45        | 2,78            | 64,77      | 46,62        | 7,58            | 45,80      | 0,0759             | 108,3             |
| Среднее значение |              |                 |            |              |                 |            | 0,0715<br>(±6,15%) | 107,8<br>(±0,46%) |

Применение графического и математического методов к системам, для которых состав сопряженных растворов определен не аналитическим путем (например к системам, изученным Фонтеном [11]), показало, что абсциссы точек пересечения конод для этих систем колеблются в больших пределах, чем для систем, рассмотренных выше. По всей вероятности, это объясняется недостаточной точностью косвенных методов определения состава сопряженных растворов.

Приведенные экспериментальные данные для шести систем, построенные ранее [6] на основании их, треугольные диаграммы и постоянство вычисленных абсцисс точек пересечения конод, нам кажется, убедительно говорят за реальность нашей гипотезы с вытекающими из нее следствиями, на которых мы остановимся ниже.

Необходимо отметить, что в большинстве случаев относительное максимальное отклонение от среднего значения константы, вычисленной по нашему уравнению, меньше, чем константы, вычисленной по уравнению Ханда.

Из пересечения конод в одной точке вытекает ряд важных следствий:

1. Касательная, проведенная из точки пересечения конод к бинодальной кривой (изотерме), даст нам критическую точку.

2. Если известна изотерма растворимости (бинодальная кривая), которая легко может быть получена синтетическим методом, например методом титрования, то достаточно как можно точнее определить состав только одной пары сопряженных растворов, нанести на диаграмму соответствующую коноду и найти точку ее пересечения со стороной треугольника. Тогда, проводя из этой точки прямые и беря их точки пересечения с изотермой, мы можем получить состав любой пары сопряженных растворов.

Если точка пересечения конод для какой-либо системы лежит очень далеко и графически ее найти невозможно, то можно найти ее по уравнению (1).

3. Имея, таким образом, координаты точки пересечения конод, находим уравнение коноды, проходящей через эту точку и любую точку на изотерме. Подставляя затем любое значение абсциссы ( $C$ ), лежащее вблизи от нашей изотермы, мы можем решить это уравнение относительно  $a$ .

Затем, соединив найденную точку, лежащую, очевидно, на коноде, со взятой для расчета на изотерме, графически находим состав другого сопряженного раствора.

4. Если известно уравнение изотермы, то, пользуясь уравнением коноды и решая эти оба уравнения, можно найти состав любой пары сопряженных растворов.

5. Нахождение графическим методом точки пересечения конод, или вычисление абсциссы точки пересечения конод, может служить критерием точности определения состава сопряженных растворов.

Наше уравнение, как указал В. А. Киреев, можно вывести из уравнения Хаида и тем самым найти зависимость между обеими константами.

Полагая, что для каждого сопряженного раствора  $a + b + c = 1$ , имеем  $b = 1 - a - c$ . Подставим это значение в уравнение Хаида

$$\frac{a_1}{b_1 + k_H c_1} = \frac{a_2}{b_2 + k_H c_2};$$

$$\frac{a_1}{1 - a_1 - c_1 + k_H c_1} = \frac{a_2}{1 - a_2 - c_2 + k_H c_2}.$$

На основании правила пропорции следует, что

$$\frac{a_1}{1 - c_1 + k_H c_1} = \frac{a_2}{1 - c_2 + k_H c_2}, \quad \text{или} \quad \frac{a_1}{1 - c_1(1 - k_H)} = \frac{a_2}{1 - c_2(1 - k_H)}.$$

У обоих знаменателей вынесем  $1 - k_H$  за скобки:

$$\frac{a_1}{(1 - k_H) \left( \frac{1}{1 - k_H} - c_1 \right)} = \frac{a_2}{(1 - k_H) \left( \frac{1}{1 - k_H} - c_2 \right)}.$$

Помножив обе части равенства на  $1 - k_H$ , получим:

$$\frac{a_1}{\frac{1}{1 - k_H} - c_1} = \frac{a_2}{\frac{1}{1 - k_H} - c_2}.$$

Так как  $\frac{1}{1 - k_H}$  величина постоянная, то, обозначив ее через  $k$  (т. е.  $\frac{1}{1 - k_H} = k$ ), имеем:

$$\frac{a_1}{k - c_1} = \frac{a_2}{k - c_2},$$

или переменяя знаки на обратные:

$$\frac{a_1}{c_1 - k} = \frac{a_2}{c_2 - k}.$$

Это уравнение есть наше уравнение (2). Следовательно, между обеими константами существует зависимость

$$k = \frac{1}{1 - k_H}.$$

При переходе от долей к процентам наша константа будет в 100 раз меньше константы Хаида, т. е.

$$0,01k = \frac{1}{1 - k_H} \quad \text{или} \quad k = \frac{100}{1 - k_H}.$$

Проверка этой зависимости на экспериментальных данных подтверждает правильность вывода.

### Выводы

1. Пользуясь косоугольными координатами (угол наклона  $60^\circ$ ) для шести тройных расслаивающихся систем (исследованных аналитическим методом), имеющих одну пару частично смешивающихся жидкостей и две пары смешивающихся во всех отношениях, вычислены абсциссы

точек пересечения конод с основанием треугольника Гиббса. Вычисление показало, что коноды действительно, в пределах ошибок опыта, пересекаются в одной точке.  
 Следовательно, для пучка конод каждой изотермы имеем:

$$\frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} = k,$$

где  $a_1, c_1$  и  $a_2, c_2$  — координаты сопряженных растворов ( $a_1$  и  $a_2$  — концентрации сорастворимого компонента в верхнем и нижнем слоях,  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации одного из частично смешивающихся компонентов),  $k$  — константа (длина абсциссы точки пересечения конод).

Наблюдаемые иногда большие отклонения константы  $k$  от среднего значения объясняются большими ошибками в определении состава трехкомпонентных сопряженных растворов, содержащих, кроме воды, две органических жидкости.

2. Из предыдущего уравнения следует, что

$$\frac{a_1}{c_1 - k} = \frac{a_2}{c_2 - k}, \quad \text{или} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1 - k}{c_2 - k}.$$

Последнее уравнение и выражает распределение сорастворимого компонента по фазам. Наше уравнение выражает эту зависимость в более простой форме, чем уравнение Ханда; при этом между обеими константами существует зависимость:  $k = \frac{100}{1 - k_H}$ , где  $k_H$  — константа Ханда.

3. Из пересечения конод в одной точке вытекает, что:

- а) если известна бинодальная кривая и одна из конод, то состав любой пары сопряженных растворов может быть легко найден графическим путем;
- б) если известно уравнение изотермы (бинодальной кривой), то, пользуясь уравнением коноды и решая эти оба уравнения, можно найти состав любой пары сопряженных растворов;
- в) касательная, проведенная из точки пересечения конод к бинодальной кривой, показывает состав критической точки;
- г) нахождение графическим методом точки пересечения конод, или вычисление абсциссы точки пересечения конод, может служить критерием точности определения состава сопряженных растворов.

Поступило в редакцию  
13 марта 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Nernst, Z. physik. Chem., 8, 110, 1891.
2. Тейлор, Физическая химия, 1, 462, 1935.
3. Vant Hoff, Z. physik. Chem., 5, 322, 1896; Hanzesh, Sebaldt, Z. physik. Chem., 30, 258, 1899; 38, 705, 1901; Яковкин, Журнал Русск. физ.-хим. о-ва, 28, 860, 1896; Шилов, Вестник Ломоносовского физ.-хим. о-ва, 1, 20, 1920; Вознесенский и Чмутов, Журнал Русск. физ.-хим. о-ва, 57, 343, 1925; Шукарев, Журнал общ. химии, 5, 1056, 1935; Колосовский, Журнал общ. химии, 1073, 1076, 1090, 1096, 1934 и др.
4. Hand, J. Phys. Chem., 34, 1961, 1930.
5. Bancroft, Phys. Rev., 3, 21, 1896.
6. Тарасенков, Паульсен, Журнал общ. химии, 8, 76, 1938.
7. Тарасенков, Положинцева, Журнал общ. химии, 2, 84, 1932.
8. Taylor, J. Phys. Chem., 1, 461, 1897.
9. Тарасенков, Паульсен, Журнал общ. химии, 7, 2144, 1937.
10. Wright, Thomson, Leon, Proc. Roy. Soc., 49, 174, 1891.
11. Fontein. Z. physik. Chem., 73, 212, 1910.

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА

А. Б. Налбандян

Еще Берто<sup>1</sup> заметил, что если смесь сероуглерода с кислородом подвергнуть облучению, то реакция окисления не идет.

В 1931 г. Томсон и Киртон<sup>2</sup>, попутно с исследованием термического окисления сероуглерода, поставили ряд опытов по его фотохимическому окислению. Освещая смесь сероуглерода с кислородом ультрафиолетовым светом и наблюдая за реакцией по падению давления в ртутном манометре, они долгое время не наблюдали никакого изменения давления. Опыты, проведенные для выяснения влияния освещения на пределы самовоспламенения, также дали отрицательный результат. В виду этого Томсон и Киртон пришли к выводу, что сероуглерод и продукты его распада являются инертными по отношению к кислороду.

В приборе (описанном в моей работе по фотохимическому окислению водорода)<sup>3</sup> мне удалось наблюдать при комнатной температуре реакцию окисления сероуглерода при облучении смеси  $CS_2 + 2O_2$  светом водородной трубки. За ходом реакции мы наблюдали по падению давления измеряемым мембранным манометром чувствительностью 0,01 мм Hg.

В сосуде с объемом в 25 см<sup>3</sup> при токе в 1000 mA во вторичной цепи водородной трубки падение давления в минуту равнялось 0,01 мм Hg. При повышении температуры смеси до 80° C скорость реакции возрастает в несколько раз. Правда, по истечении нескольких минут скорость фотохимической реакции начинает постепенно спадать, повидимому, из-за покрытия кварцевой мембраны налетом серы, уменьшающим интенсивность света, попадающего в реакционный сосуд. Наблюдаемое падение давления можно было приписать реакции между сероуглеродом и атомами O, образующимся в результате диссоциации молекулы кислорода при поглощении шумановской части непрерывного спектра водорода. Чтобы выяснить роль продукта распада сероуглерода, в пространство между реакционным сосудом и водородной трубкой был выпущен кислород при давлении 180 мм Hg. В этом случае, как показали мои опыты по фотохимическому окислению водорода в том же приборе, уже при давлении кислорода выше 15 мм Hg часть спектра, являющаяся причиной диссоциации кислорода, полностью выпадает.

В этих условиях оказалось, что реакция не прекращается, а уменьшается лишь в два раза. Таким образом можно утверждать, что под влиянием света водородной трубки происходит фотохимическое окисление сероуглерода, причем для реакции активными центрами являются как атомы кислорода, так и продукты распада молекулы сероуглерода — CS и S.

Ориентировочные опыты, поставленные с целью выяснения действия света на пределы самовоспламенения  $CS_2 + 2O_2$ , показали, что облучение смещает область самовоспламенения в сторону более низких температур на несколько десятков градусов. Работа продолжается.

Ленинград  
Институт химической физики  
Академии Наук СССР  
Лаборатория кинетики цепных реакций

Поступило в редакцию  
9 марта 1940 г.

<sup>1</sup> С. R., 126, 1060, 1898.

<sup>2</sup> Z. physik. Chem., 14, 359, 1931.

<sup>3</sup> Журнал физич. химии, 13, 1416, 1939.

Отв. корректор О. Третьякова  
Технический редактор О. Подобедова

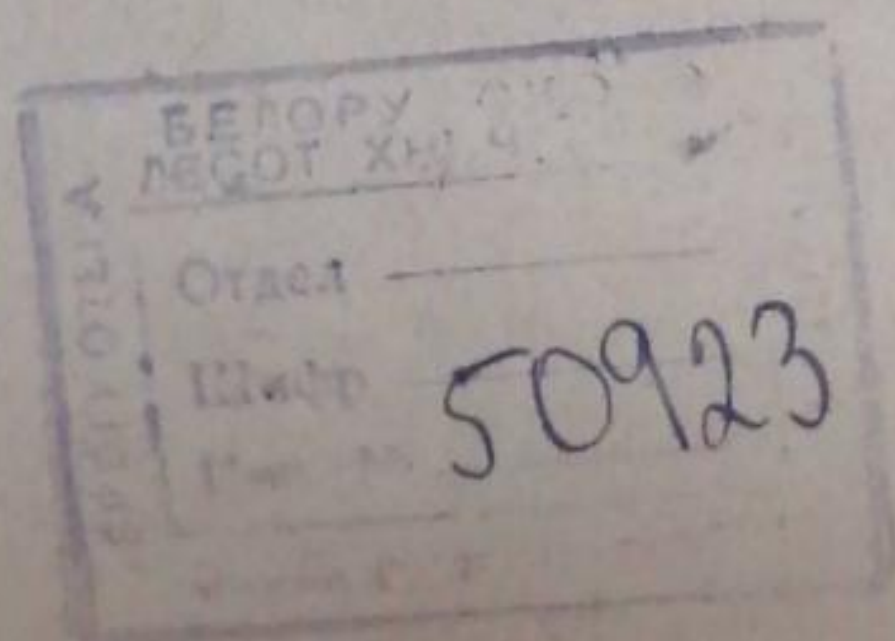
Сдано в набор 11/IV 1940 г. — Подпи-  
сано к печати 2/VI 1940 г. — Формат  
бум.  $70 \times 108$  в  $1/16$ . — 10 печ. л. +  
+1 вкл. — 68 т. зн. в 1 п. л. — Тираж 2250.  
АНИ № 1919. Упол. Главвлта РСФСР  
№ А-29707. — Заказ № 435.

Типо-литогр. Изд-ва Акад. Наук СССР.  
Ленинград, В. О., 9 линия, 12

## 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



## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ ЖУРНАЛА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



СОДЕРЖАНИЕ

|   | Стр. |
|---|------|
| Е. Кучинский, Р. Бурштейн и А. Фрумкин, Адсорбция электролитов на угле . . . . .  | 441  |
| М. А. Ельяшевич, Колебательные спектры молекул углеводородов. I. Методы изучения валентных колебаний . . . . .  | 461  |
| Б. И. Степанов, Колебательные спектры молекул углеводородов. II. Частоты валентных колебаний углеродной цепи молекул парафинового ряда . . . . .                      | 474  |
| М. А. Ельяшевич, Колебательные спектры молекул углеводородов. III. Приближенный метод отделения колебаний групп $\text{CH}$ , $\text{CH}_2$ и $\text{CH}_3$ . . . . . | 488  |
| А. Я. Апин, О некоторых взрывчатых свойствах хлористого азота . . . . .   | 494  |
| К. Загвоздкин и Н. Барилко, Изучение условий окисления фосфора в газовой фазе кислородом воздуха . . . . .  | 505  |
| Н. В. Токарев и Н. И. Некрасов, Зависимость прироста давления при варье от начальных условий . . . . .  | 513  |
| П. Лисовский, Зарядка аэрозольных частиц в биполярной ионной атмосфере . . . . .  | 521  |
| Н. Туницкий, В. Заринский и И. Петрянов, О разрядке аэрозолей в биполярно-ионизированной атмосфере . . . . .  | 542  |
| П. Ф. Похил, К вопросу о стабильности элементарной пены . . . . .   | 554  |
| П. Ф. Похил, Новый метод определения поверхностной вязкости пленки . . . . .  | 558  |
| Н. Д. Литвинов, К вопросу о давлении насыщенного пара двух летучих жидкостей, смешивающихся в любых отношениях. II . . . . .  | 562  |
| И. Г. Рысё, Термодинамические константы фтористого кремния. О равновесии гидролиза фтористого кремния . . . . .   | 571  |
| М. Г. Гоникберг, Регулярные растворы газов в жидкостях. I. Регулярные растворы водорода . . . . .   | 582  |
| Д. Н. Тарасенков, О распределении сорастворимой жидкости между двумя частично смешивающимися жидкостями . . . . .   | 589  |
| <b>ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ</b>  |      |
| А. Б. Налбандян, Фотохимическое окисление сероуглерода . . . . .  | 598  |