



Профессор П. Н. ПАВЛОВ

### ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНАЯ АДсорбция РАСТВОРОВ СОЛЕЙ \*

#### I. Метод исследования

Два момента ограничивают до сего времени полноту изучения поверхностных явлений в растворах. Во-первых, для связи между величиной адсорбции и поверхностным натяжением раствора авторы до сих пор применяют упрощенное уравнение Гиббса  $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$ , что является ошибкой. Это ошибочное упрощение привело к ложному, но общепринятому утверждению — закону, что соли в растворах отрицательно адсорбированы, спирты и органические кислоты адсорбированы положительно. Это учение ведет свое начало от Мильнера и Фрейндлиха<sup>3)</sup>, который относился к нему с большей осторожностью, чем его последователи.

Вторым ограничивающим моментом является то обстоятельство, что свойства концентрированных растворов еще не получили для себя методики исследования и математического оформления.

В настоящей работе я пользуюсь полным уравнением Гиббса, учитывающим адсорбцию всех компонентов раствора. Свойства же растворов я делаю доступными изучению во всех областях концентраций при помощи закона, представляющего расширение закона Авогардо. Я принимаю<sup>1)</sup>, что в конденсированном (жидком и твердом) состоянии все вещества состоят из ассоциированных или диссоциированных молекул, т. е.  $n$  простых молекул превращены в  $\omega n$  молекул, где  $\omega$  есть коэффициент превращения. Эти сложные молекулы я подчиняю закону Авогардо. Поэтому для двух различных веществ, имеющих в одном кубическом сантиметре  $n_1$  и  $n_2$  простых молекул (молей), имеем уравнение

$$\omega_1 n_1 = \omega_2 n_2 \quad \text{или} \quad \frac{M_1}{\omega_1 d_1} = \frac{M_2}{\omega_2 d_2}$$

в котором  $d_1$  и  $d_2$  суть плотности, а  $M_1$  и  $M_2$  — молекулярные веса. Из этого уравнения можно расчислить отношение  $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ , которое является

\* Работа была доложена на научной конференции Одесского государственного университета 21-III—1939 г.

Печатается  
 по постановлению  
 Совета университета  
 и распоряжению ректора  
 доцента П. Л. ИВАНЧЕНКО  
 Ответственный редактор  
 профессор Н. С. ЦОНЕВ

характеристикой относительной величины конденсации двух индивидуальных веществ.

Молярная дробь  $x$  первого ассоциированного компонента смеси, составленной из  $m_1$  грамм ( $n_1$  молей) первого компонента и  $m_2$  грамм ( $n_2$  молей) второго компонента, дается уравнением

$$x = \frac{\omega_1 n_1}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2} = \frac{n_1}{n_1 + \frac{\omega_2}{\omega_1} n_2} = \frac{1}{1 + \frac{m_2 d_1}{d_2 m_1}} = \frac{1}{1 + \frac{v_2}{v_1}} = \frac{v_1}{v_1 + v_2}.$$

Молярная дробь второго ассоциированного компонента  $1-x$  дается уравнением

$$1-x = \frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2} = \frac{n_2}{\frac{\omega_1}{\omega_2} n_1 + n_2} = \frac{1}{1 + \frac{m_1 d_2}{d_1 m_2}} = \frac{v_2}{v_1 + v_2}.$$

Здесь  $v_1$  есть объем первого чистого компонента,  $v_2$  есть объем второго чистого компонента.

## 2. Закон поверхностного натяжения растворов солей

Мною было найдено, что дифференциальное уравнение

$$\frac{d\gamma}{dx} = k\gamma^2 \quad (1)$$

достаточно хорошо выражает связь между  $\gamma$  и  $x$ . В нем  $\gamma$  есть поверхностное натяжение,  $x$ —молярная дробь первого компонента (соли),  $k$ —константа.

Беря интеграл

$$-\int_{\frac{1}{\gamma_{20}}}^{\frac{1}{\gamma_{10}}} d\left(\frac{1}{\gamma}\right) = k \int_{x=0}^{x=1} dx,$$

получаем

$$k = \frac{1}{\gamma_{20}} - \frac{1}{\gamma_{10}}. \quad (2)$$

Здесь  $\gamma_{10}$  есть поверхностное натяжение чистого первого компонента,  $\gamma_{20}$  есть поверхностное натяжение чистого второго компонента.

Беря же интеграл

$$-\int_{\frac{1}{\gamma}}^{\frac{1}{\gamma}} d\left(\frac{1}{\gamma}\right) = k \int_{x=1}^{x=x} dx,$$

получаем уравнение

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}}, \quad (3)$$

выражающее закономерную связь между  $\gamma$  и  $x$ .

$\frac{1}{\gamma}$  есть число кв. см. поверхности раствора, на которой свободная поверхностная энергия имеет величину одного эрга. Аналогичное значение имеют величины  $\frac{1}{\gamma_{10}}$  и  $\frac{1}{\gamma_{20}}$ . Вводя обозначения  $\frac{1}{\gamma} = s$ ,

$\frac{1}{\gamma_{10}} = s_{10}$  и  $\frac{1}{\gamma_{20}} = s_{20}$ , получаем из ур. (3)

$$s = s_{10}x + s_{20}(1-x). \quad (4)$$

Величины  $s$ ,  $s_{10}$  и  $s_{20}$  можно также трактовать, как долю сантиметра, на протяжении которой действует сила в один дин.

Таким образом, согласно ур. 3 и 4 аддитивной величиной при пользовании переменной  $x$  является величина поверхности с одним эргом свободной энергии.

Уравнение (3) дает возможность рассчитать поверхностное натяжение чистой соли  $\gamma_{10}$ . Это особенно важно для солей, которые обладают ограниченной растворимостью; в этом случае  $\gamma_{10}$  представляет собою величину поверхностного натяжения переохлажденной жидкой соли или твердого кристалла.

Все предыдущие соображения и уравнения распространяются также на многокомпонентные системы. Например, для раствора, составленного из трех компонентов, вместо ур. 3, имеем

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x_1}{\gamma_{10}} + \frac{x_2}{\gamma_{20}} + \frac{1-x_1-x_2}{\gamma_{30}}. \quad (5)$$

Здесь  $\gamma_{30}$  есть поверхностное натяжение чистого третьего компонента.

$$x_1 = \frac{\omega_1 n_1}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 + \omega_3 n_3}$$

$$x_2 = \frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 + \omega_3 n_3}.$$

Опытная проверка ур. (3) проведена сначала на материале, полученном Ребиндером в широком интервале концентраций для солей  $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Для соли  $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$  этим же автором было измерено поверхностное натяжение чистого жидкого вещества.

Насколько уравнение (3) подтверждается данными опыта, показывают нижеследующие таблицы.

Кроме материала, данного в статье Ребиндера, в таблицах обработан материал по поверхностному натяжению водных растворов солей, данный Грабовским и Панном и взятый из справочника Ландольт-Бернштейн-Рот.

Кроме указанного материала, уравнения (3) и (5) проверены и оказались правильными для растворов двух, трех и четырех компонентов, исследованных Б. А. Манакиным и Ф. Г. Криволаповым под руководством автора.

### 3. Проверка уравнения 3 на материале Ребиндера, Грабовского и Панна

Ребиндер только для  $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$  измерил величину поверхностного натяжения чистой жидкой соли, которую я использовал для получения  $\gamma$  в столбце  $\gamma$  вычисленное таблицы 1 при помощи ур. 3. Для  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  им были получены значения  $\gamma$  путем графического экстраполирования. Полученные экстраполированием величины отличаются от величин, найденных при помощи уравнения (3), именно: для  $\text{NH}_4\text{NO}_3$   $\gamma$  экстраполированное = 103,8, тогда как  $\gamma$  — вычисленное = 96; для  $\text{AgNO}_3$   $\gamma$  экстраполированное = 182,5, тогда как  $\gamma$  вычисленное = 154.

Для  $\text{K}_2\text{CO}_3$  материал, данный Ребиндером, я использовал в таблицах 5 и 6. В таблице 5 приведены результаты расчета для молекулы  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Но так как твердой фазой в равновесии с насыщенным раствором при  $20^\circ$  является соль  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , то процентный состав растворов таблицы 5 я перечислил на гидрат. Как видно из таблиц, поверхностное натяжение чистого  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  равно  $200 \text{ эрг./см.}^2$ , в то время как чистая соль  $\text{K}_2\text{CO}_3$  имеет поверхностное натяжение, равное  $780 \text{ эрг./см.}^2$ .

В таблицах 7—12 находятся результаты расчета для некоторых хлоридов по измерениям Грабовского. В таблицах 13—15 расчислены некоторые сульфаты по измерениям Панна.

Таблица 1

$$\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ при } 90^\circ \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \quad d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9653 \quad \lg \frac{\omega_{\text{соль}}}{\omega_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,6980485$$

$$T = 363,2 \quad M_{\text{соль}} = 435,9 \quad d_{\text{соль}} = 4,68$$

Процент $\text{H}_2\text{O}$	Процент $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ $\text{H}_2\text{O}$	$\Gamma$ $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$	$\Gamma$
0,00	100	130,2	—	—	4,3113,9 <sup>-9</sup>	4,3113,10 <sup>-9</sup>
0,90	99,10	125,0	124,21	3,5459,10 <sup>-10</sup>	3,7576,9 <sup>-9</sup>	4,1126,10 <sup>-9</sup>
2,18	97,82	117,3	117,14	7,2933,10 <sup>-10</sup>	3,1495,9 <sup>-9</sup>	3,8789,10 <sup>-9</sup>
2,51	97,49	115,8	115,54	8,0749,10 <sup>-9</sup>	3,0184,9 <sup>-9</sup>	3,8259,10 <sup>-9</sup>
7,82	92,18	91,6	97,662	1,5151,10 <sup>-9</sup>	1,7187,9 <sup>-9</sup>	3,2338,10 <sup>-9</sup>
16,64	83,36	76,8	83,535	1,8705,10 <sup>-9</sup>	9,0191,10 <sup>-10</sup>	2,7661,10 <sup>-9</sup>
20,00	80,0	74,3	80,054	1,9140,10 <sup>-9</sup>	7,3680,10 <sup>-10</sup>	2,6508,10 <sup>-9</sup>
30,00	70,0	70,4	73,486	1,9871,10 <sup>-9</sup>	4,4621,10 <sup>-10</sup>	2,4333,10 <sup>-9</sup>
35,00	65,0	69,3	71,281	2,0024,10 <sup>-9</sup>	3,5789,10 <sup>-10</sup>	2,3603,10 <sup>-9</sup>
40,00	60,0	68,3	69,511	2,0113,10 <sup>-9</sup>	2,9035,10 <sup>-10</sup>	2,3017,10 <sup>-9</sup>
54,6	45,4	67,7	67,955	2,0167,10 <sup>-9</sup>	2,3342,10 <sup>-10</sup>	2,2501,10 <sup>-9</sup>
68,2	31,8	64,2	63,731	2,0197,10 <sup>-9</sup>	9,0631,11 <sup>-11</sup>	2,1103,10 <sup>-9</sup>
80,0	20,0	62,9	62,382	2,0171,10 <sup>-9</sup>	4,8529,11 <sup>-11</sup>	2,0656,10 <sup>-9</sup>
90,0	10,0	61,8	61,485	2,0143,10 <sup>-9</sup>	2,1541,11 <sup>-11</sup>	2,0359,10 <sup>-9</sup>
100,0	0,0	60,75	—	2,0115,10 <sup>-9</sup>	—	2,0115,10 <sup>-9</sup>

Таблица 2

$$\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ при } 100^\circ \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016 \quad d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9584 \quad \lg \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{AgNO}_3}} = 1,6774123$$

$$T = 373,2 \quad M_{\text{AgNO}_3} = 169,89 \quad d_{\text{AgNO}_3} = 4,3$$

Процент $\text{AgNO}_3$	Процент $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ $\text{AgNO}_3$	$\Gamma$ $\text{H}_2\text{O}$	$\Gamma$
100	0,0	—	154	4,9627,10 <sup>-9</sup>	—	4,9627,10 <sup>-9</sup>
90,39	9,61	101,0	101,04	1,446,10 <sup>-9</sup>	1,8096,10 <sup>-9</sup>	3,2557,10 <sup>-9</sup>
79,1	20,9	77,6	81,887	6,4203,10 <sup>-10</sup>	1,9968,10 <sup>-9</sup>	2,6388,10 <sup>-9</sup>
69,1	30,9	72,7	73,915	3,8028,10 <sup>-10</sup>	2,0017,10 <sup>-9</sup>	2,3819,10 <sup>-9</sup>
51,2	48,8	65,9	66,499	1,7538,10 <sup>-10</sup>	1,9676,10 <sup>-9</sup>	2,1430,10 <sup>-9</sup>
44,9	55,1	64,4	64,870	1,3535,10 <sup>-10</sup>	1,9551,10 <sup>-9</sup>	2,0905,10 <sup>-9</sup>
33,2	66,8	62,4	62,561	8,1676,10 <sup>-11</sup>	1,9344,10 <sup>-9</sup>	2,0160,10 <sup>-9</sup>
22,6	77,4	61,0	61,007	4,7588,10 <sup>-11</sup>	1,9184,10 <sup>-9</sup>	1,9660,10 <sup>-9</sup>
16,2	83,8	60,1	60,240	3,1367,10 <sup>-11</sup>	1,9099,10 <sup>-9</sup>	1,9412,10 <sup>-9</sup>
0,0	100,0	58,7	—	—	1,8916,10 <sup>-9</sup>	1,8916,10 <sup>-9</sup>

Таблица 3

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ при } 100^\circ \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016 \quad d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9584 \quad \lg \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} = 1,6012154$$

$$T = 373,2 \quad M_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 80,047 \quad d_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1,7$$

% $\text{NH}_4\text{NO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное в эрг/см	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma$
100,0	0,0	—	96,0	3,0936,10 <sup>-9</sup>	—	3,0936,10 <sup>-9</sup>
88,0	12,0	85,5	85,427	1,9726,10 <sup>-9</sup>	7,8031,10 <sup>-10</sup>	2,7529,10 <sup>-9</sup>
54,0	46,0	68,5	69,445	6,4471,10 <sup>-10</sup>	1,5932,10 <sup>-9</sup>	2,2379,10 <sup>-9</sup>
50,0	50,0	67,5	68,263	5,6403,10 <sup>-10</sup>	1,6358,10 <sup>-9</sup>	2,1998,10 <sup>-9</sup>
40,0	60,0	75,3	65,669	3,9545,10 <sup>-10</sup>	1,7208,10 <sup>-9</sup>	2,1162,10 <sup>-9</sup>
30,0	70,0	63,3	63,501	2,6340,10 <sup>-10</sup>	1,7829,10 <sup>-9</sup>	2,0463,10 <sup>-9</sup>
20,0	80,0	61,6	61,66	1,5765,10 <sup>-10</sup>	1,8293,10 <sup>-9</sup>	1,9870,10 <sup>-9</sup>
10,0	90,0	60,1	60,075	7,1416,10 <sup>-11</sup>	1,8645,10 <sup>-9</sup>	1,9360,10 <sup>-9</sup>
5,0	95,0	59,2	59,365	3,4090,10 <sup>-11</sup>	1,8789,10 <sup>-9</sup>	1,9130,10 <sup>-9</sup>
0,0	100,0	58,7	—	—	1,8916,10 <sup>-9</sup>	1,8916,10 <sup>-9</sup>

Таблица 4

$\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$   
 $T = 293,2$   
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016$   $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9982$   
 $M_{\text{KNO}_3} = 85,1008$   $d_{\text{KNO}_3} = 1,915$   $\lg \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{KNO}_3}} = 1,6086759$

% $\text{KNO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{\text{KNO}_3}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,0	100,0	72,75	—	—	$2,9841 \cdot 10^{-9}$
20,0	80,0	76,0	75,77	$2,4420 \cdot 10^{-10}$	$2,8638 \cdot 10^{-9}$
30,0	70,0	77,4	77,652	$4,062 \cdot 10^{-10}$	$2,7789 \cdot 10^{-9}$
40,5	59,5	79,5	79,992	$6,182 \cdot 10^{-10}$	$2,6629 \cdot 10^{-9}$
50,0	50,0	81,7	82,552	$8,614 \cdot 10^{-10}$	$2,5258 \cdot 10^{-9}$
60,1	39,9	85,0	85,796	$1,1943 \cdot 10^{-9}$	$2,3249 \cdot 10^{-9}$
71,9	28,1	91,7	90,662	$1,7329 \cdot 10^{-9}$	$1,9858 \cdot 10^{-9}$
75,4	24,6	95,0	92,396	$1,9369 \cdot 10^{-9}$	$1,8529 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	111,19	$4,5608 \cdot 10^{-9}$	—

Таблица 5

$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$   
 $T = 293,2$   
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016$   $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9982$   
 $M_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 138,2$   $d_{\text{K}_2\text{CO}_3} = 2,29$   $\lg \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{K}_2\text{CO}_3}} = 1,4757683$

% $\text{K}_2\text{CO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{\text{K}_2\text{CO}_3}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,0	100,0	72,75	—	—	$2,9841 \cdot 10^{-9}$
10,0	90,0	75,1	75,931	$1,4006 \cdot 10^{-11}$	$3,1005 \cdot 10^{-9}$
20,0	80,0	78,6	79,866	$3,2961 \cdot 10^{-11}$	$3,2430 \cdot 10^{-9}$
30,0	70,0	83,8	84,855	$5,9572 \cdot 10^{-11}$	$3,4210 \cdot 10^{-9}$
40,0	60,0	91,4	91,619	$9,9393 \cdot 10^{-10}$	$3,6671 \cdot 10^{-9}$
50,0	50,0	103,8	100,6	$1,6157 \cdot 10^{-10}$	$3,9741 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	780,0	$3,1994 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 6

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$   
 $T = 293,2$   
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016$   $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9982$   
 $M_{\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 174,232$   $d_{\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 2,043$   $\lg \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} = 1,3255813$

% $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,0	100,0	72,75	—	—	$2,9841 \cdot 10^{-9}$
12,61	87,39	75,1	75,932	$7,7877 \cdot 10^{-11}$	$3,0367 \cdot 10^{-9}$
25,21	74,79	78,6	79,942	$1,8534 \cdot 10^{-10}$	$3,0937 \cdot 10^{-9}$
37,82	62,18	83,8	85,164	$3,4078 \cdot 10^{-10}$	$3,1525 \cdot 10^{-9}$
50,43	49,57	91,4	92,235	$5,7931 \cdot 10^{-10}$	$3,2113 \cdot 10^{-9}$
56,73	43,27	96,6	96,798	$7,5033 \cdot 10^{-10}$	$3,2201 \cdot 10^{-9}$
63,03	36,97	103,8	102,34	$9,7617 \cdot 10^{-10}$	$3,2216 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	200,0	$8,2036 \cdot 10^{-9}$	•

Таблица 7

$\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  при  $18^\circ$   
 $T = 291,2$   
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016$   $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99862$   
 $M_{\text{KCl}} = 74,56$   $d_{\text{KCl}} = 1,989$   $\lg \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{KCl}}} = 1,6823870$

% $\text{KCl}$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{\text{KCl}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,0	100,0	72,41	—	—	$2,9905 \cdot 10^{-9}$
6,73	93,27	74,16	74,011	$4,1625 \cdot 10^{-11}$	$3,0150 \cdot 10^{-9}$
12,65	87,35	75,11	75,581	$8,4164 \cdot 10^{-11}$	$3,0373 \cdot 10^{-9}$
21,06	78,94	77,67	78,12	$1,5669 \cdot 10^{-10}$	$3,0696 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	190	$7,8469 \cdot 10^{-9}$	—

Таблица 8

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  при  $10^\circ$   
 $T = 283,2$   
 $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,016$   $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99973$   
 $M_{\text{NaCl}} = 58,454$   $d_{\text{NaCl}} = 2,17$   $\lg \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{NaCl}}} = 1,8254212$

% $\text{NaCl}$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{\text{NaCl}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
0,0	100,0	74,12	—	—	$3,1476 \cdot 10^{-9}$
10,24	89,76	77,27	77,213	$3,3666 \cdot 10^{-11}$	$3,2454 \cdot 10^{-9}$
18,71	81,29	80,26	80,491	$7,0243 \cdot 10^{-11}$	$3,3561 \cdot 10^{-9}$
26,24	73,76	83,96	83,561	$1,1119 \cdot 10^{-10}$	$3,4372 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	375,0	$1,5925 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 9  
 $M_{H_2O} = 18,016$   $d_{H_2O} = 0,99973$   $MgCl_2 + H_2O$  при  $10^\circ$   
 $M_{MgCl_2} = 95,234$   $d_{MgCl_2} = 2,177$   $T = 283,2$   $lg \frac{\omega_{H_2O}}{\omega_{MgCl_2}} = 1,6148421$

% $MgCl_2$	% $H_2O$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{MgCl_2}$	$\Gamma_{H_2O}$
0,0	100,0	74,12	—	—	$3,1476 \cdot 10^{-9}$
7,96	92,04	77,05	76,913	$6,3973 \cdot 10^{-12}$	$3,2598 \cdot 10^{-9}$
14,96	85,04	79,97	79,789	$1,3472 \cdot 10^{-11}$	$3,3749 \cdot 10^{-9}$
21,46	78,54	83,39	82,905	$2,1695 \cdot 10^{-11}$	$3,4990 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	1500,0	$6,3699 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 10  
 $M_{H_2O} = 18,016$   $d_{H_2O} = 0,99973$   $CaCl_2 + H_2O$  при  $10^\circ$   
 $M_{CaCl_2} = 110,994$   $d_{CaCl_2} = 2,2$   $T = 283,2$   $lg \frac{\omega_{H_2O}}{\omega_{CaCl_2}} = 1,5538989$

% $CaCl_2$	% $H_2O$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{CaCl_2}$	$\Gamma_{H_2O}$
0,0	100,0	74,12	—	—	$3,1476 \cdot 10^{-9}$
3,56	96,44	75,28	75,269	$3,9693 \cdot 10^{-12}$	$3,1921 \cdot 10^{-9}$
6,05	93,95	76,18	76,124	$6,9964 \cdot 10^{-12}$	$3,2257 \cdot 10^{-9}$
12,34	87,66	78,63	78,489	$1,5729 \cdot 10^{-11}$	$3,3174 \cdot 10^{-9}$
25,90	74,10	85,74	84,894	$4,1949 \cdot 10^{-11}$	$3,5632 \cdot 10^{-9}$
31,90	69,10	89,60	88,296	$5,7411 \cdot 10^{-11}$	$3,6922 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	1000,0	$4,2466 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 11  
 $M_{H_2O} = 18,016$   $d_{H_2O} = 0,99973$   $SrCl_2 + H_2O$  при  $10^\circ$   
 $M_{SrCl_2} = 158,544$   $d_{SrCl_2} = 3,054$   $T = 283,2$   $lg \frac{\omega_{H_2O}}{\omega_{SrCl_2}} = 1,5404949$

% $SrCl_2$	% $H_2O$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{SrCl_2}$	$\Gamma_{H_2O}$
0,0	100,0	74,12	—	—	$3,1476 \cdot 10^{-9}$
8,49	91,51	76,03	75,944	$1,8048 \cdot 10^{-11}$	$3,2070 \cdot 10^{-9}$
16,02	83,98	77,86	77,848	$3,7815 \cdot 10^{-11}$	$3,2681 \cdot 10^{-9}$
22,75	77,25	78,96	79,839	$5,9504 \cdot 10^{-11}$	$3,3310 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	400,0	$1,6986 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 12  
 $M_{H_2O} = 18,016$   $d_{H_2O} = 0,99973$   $BaCl_2 + H_2O$  при  $10^\circ$   
 $M_{BaCl_2} = 208,27$   $d_{BaCl_2} = 3,86$   $T = 283,2$   $lg \frac{\omega_{H_2O}}{\omega_{BaCl_2}} = 1,5237363$

% $BaCl_2$	% $H_2O$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{BaCl_2}$	$\Gamma_{H_2O}$
0,0	100,0	74,12	—	—	$3,1476 \cdot 10^{-9}$
10,23	89,77	75,73	75,755	$2,3289 \cdot 10^{-11}$	$3,1938 \cdot 10^{-9}$
18,32	81,68	77,05	77,316	$4,6456 \cdot 10^{-11}$	$3,2369 \cdot 10^{-9}$
24,62	75,38	78,45	78,744	$6,8457 \cdot 10^{-11}$	$3,2755 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	300,0	$1,2740 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 13  
 $M_{H_2O} = 18,016$   $d_{H_2O} = 0,99973$   $MgSO_4 + H_2O$  при  $10^\circ$   
 $M_{MgSO_4} = 120,38$   $d_{MgSO_4} = 1,66$   $T = 283,2$   $lg \frac{\omega_{H_2O}}{\omega_{MgSO_4}} = 1,6001030$

% $MgSO_4$	% $H_2O$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{MgSO_4}$	$\Gamma_{H_2O}$
0,0	100,0	74,1	—	—	$3,1468 \cdot 10^{-9}$
10,63	89,37	76,2	76,402	$4,2429 \cdot 10^{-11}$	$3,2021 \cdot 10^{-9}$
18,80	81,17	78,4	78,531	$8,4009 \cdot 10^{-11}$	$3,2508 \cdot 10^{-9}$
21,35	78,65	79,3	79,263	$9,8792 \cdot 10^{-11}$	$3,2670 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	250,0	$1,0617 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 14  
 $M_{H_2O} = 18,016$   $d_{H_2O} = 0,99973$   $ZnSO_4 + H_2O$  при  $10^\circ$   
 $M_{ZnSO_4} = 161,44$   $d_{ZnSO_4} = 3,49$   $T = 283,2$   $lg \frac{\omega_{H_2O}}{\omega_{ZnSO_4}} = 1,5905900$

% $ZnSO_4$	% $H_2O$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{ZnSO_4}$	$\Gamma_{H_2O}$
0,0	100,0	74,1	—	—	$3,1468 \cdot 10^{-9}$
10,0	90,0	75,4	75,744	$3,0061 \cdot 10^{-11}$	$3,1865 \cdot 10^{-9}$
16,17	83,83	76,1	76,934	$5,2645 \cdot 10^{-11}$	$3,2071 \cdot 10^{-9}$
27,63	72,37	79,7	79,623	$1,0616 \cdot 10^{-10}$	$3,2751 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	250,0	$1,0617 \cdot 10^{-8}$	—

Таблица 15

$$M_{H_2O} = 18,016 \quad d_{H_2O} = 0,99973 \quad CuSO_4 + H_2O \text{ при } 10^\circ$$

$$M_{CuSO_4} = 159,63 \quad d_{CuSO_4} = 3,58 \quad T = 283,2 \quad \lg \frac{\omega_{H_2O}}{\omega_{CuSO_4}} = 1,6065442$$

$\% CuSO_4$	$\% H_2O$	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вы- численное	$\Gamma_{CuSO_4}$	$\Gamma_{H_2O}$
0,0	100,0	74,1	—	—	$3,1468 \cdot 10^{-9}$
6,43	93,57	74,8	74,989	$2,2482 \cdot 10^{-11}$	$3,1620 \cdot 10^{-9}$
12,33	87,67	75,7	75,906	$4,6232 \cdot 10^{-11}$	$3,1772 \cdot 10^{-9}$
14,67	85,33	76,1	76,300	$5,6627 \cdot 10^{-11}$	$3,1835 \cdot 10^{-9}$
100	0,0	—	200,0	$8,4933 \cdot 10^{-9}$	—

#### 4. Проверка уравнений 3 и 5 на материале нашей лаборатории

В физико-химической лаборатории Одесского государственного университета измерения поверхностного натяжения были произведены Ф. Г. Криволаповым по методу Кантор-Рейндера. Результаты изложены в таблицах 16—36. Подробное изложение вопроса можно найти в кандидатской диссертации Ф. Г. Криволапова.

Система  $Sr(NO_3)_2 + H_2O$ 

Таблица 16

$\%$ соли	$\%$ воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычи- сленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{соль}}$ моль/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{H_2O}$ моль/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{общее}}$ моль/см <sup>2</sup>
100	0		158	$6,5257 \cdot 10^{-9}$		
39,80	60,20	81,20	81,10	$0,3168 \cdot 10^{-9}$	$3,0256 \cdot 10^{-9}$	$3,3424 \cdot 10^{-9}$
31,84	68,16	78,32	78,81	$0,2230 \cdot 10^{-9}$	$3,0520 \cdot 10^{-9}$	$3,2750 \cdot 10^{-9}$
26,53	73,47	77,41	77,64	$0,1732 \cdot 10^{-9}$	$3,0570 \cdot 10^{-9}$	$3,2303 \cdot 10^{-9}$
22,74	77,46	76,93	76,74	$0,1405 \cdot 10^{-9}$	$3,0470 \cdot 10^{-9}$	$3,1875 \cdot 10^{-9}$
19,90	80,10	76,14	76,28	$0,1185 \cdot 10^{-9}$	$3,0305 \cdot 10^{-9}$	$3,1490 \cdot 10^{-9}$
15,92	84,08	75,44	75,52	$0,0899 \cdot 10^{-9}$	$3,0201 \cdot 10^{-9}$	$3,1100 \cdot 10^{-9}$
14,26	86,74	74,72	75,08	$0,0726 \cdot 10^{-9}$	$2,9990 \cdot 10^{-9}$	$3,0716 \cdot 10^{-9}$
11,37	88,63	74,32	74,86	$0,0607 \cdot 10^{-9}$	$2,9961 \cdot 10^{-9}$	$3,0568 \cdot 10^{-9}$
9,95	90,05	74,08	74,51	$0,0520 \cdot 10^{-9}$	$2,9902 \cdot 10^{-9}$	$3,0422 \cdot 10^{-9}$
7,96	92,04	73,71	74,24	$0,0411 \cdot 10^{-9}$	$2,9987 \cdot 10^{-9}$	$3,0398 \cdot 10^{-9}$
	100	73,10			$3,0169 \cdot 10^{-9}$	

 $(NH_4)_2 SO_4 + H_2O$ 

Таблица 17

$\%$ соли	$\%$ воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычи- сленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{соль}}$ моль/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{H_2O}$ моль/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{общее}}$ моль/см <sup>2</sup>
100			138	$5,0699 \cdot 10^{-9}$		
42,56	57,44	83,03	84,88	$0,6360 \cdot 10^{-9}$	$2,8575 \cdot 10^{-9}$	$3,4935 \cdot 10^{-9}$
34,05	69,95	81,80	81,28	$0,4297 \cdot 10^{-9}$	$2,8804 \cdot 10^{-9}$	$3,3101 \cdot 10^{-9}$
28,37	71,63	79,01	80,00	$0,3427 \cdot 10^{-9}$	$2,8821 \cdot 10^{-9}$	$3,2248 \cdot 10^{-9}$
24,32	75,68	78,21	79,03	$0,2819 \cdot 10^{-9}$	$2,9259 \cdot 10^{-9}$	$3,2078 \cdot 10^{-9}$
21,27	78,73	77,72	77,94	$0,2501 \cdot 10^{-9}$	$2,9516 \cdot 10^{-9}$	$3,2017 \cdot 10^{-9}$
17,02	82,98	76,70	76,78	$0,1854 \cdot 10^{-9}$	$2,9790 \cdot 10^{-9}$	$3,1644 \cdot 10^{-9}$
14,19	85,81	76,00	76,16	$0,1476 \cdot 10^{-9}$	$2,9869 \cdot 10^{-9}$	$3,1345 \cdot 10^{-9}$
12,16	87,84	75,79	75,70	$0,1249 \cdot 10^{-9}$	$3,0094 \cdot 10^{-9}$	$3,1343 \cdot 10^{-9}$
10,64	89,36	75,55	75,30	$0,1054 \cdot 10^{-9}$	$3,0222 \cdot 10^{-9}$	$3,1276 \cdot 10^{-9}$
8,51	91,49	75,10	74,80	$0,0840 \cdot 10^{-9}$	$3,0303 \cdot 10^{-9}$	$3,1143 \cdot 10^{-9}$
	100	73,10			$3,01693 \cdot 10^{-9}$	

Система:  $NaNO_3 + H_2O$ 

Таблица 18

$\%$ соли	$\%$ воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычи- сленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{NaNO_3}$	$\Gamma_{H_2O}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
100	0		135	$5,5754 \cdot 10^{-9}$		
45,55	54,44	83,41	83,55	$0,5790 \cdot 10^{-9}$	$2,8633 \cdot 10^{-9}$	$3,4423 \cdot 10^{-9}$
36,45	63,55	80,92	80,64	$0,4120 \cdot 10^{-9}$	$2,9493 \cdot 10^{-9}$	$3,3613 \cdot 10^{-9}$
30,37	69,63	79,31	79,00	$0,3165 \cdot 10^{-9}$	$2,9701 \cdot 10^{-9}$	$3,2866 \cdot 10^{-9}$
26,03	73,97	78,27	77,95	$0,2563 \cdot 10^{-9}$	$3,0164 \cdot 10^{-9}$	$3,2727 \cdot 10^{-9}$
22,78	77,22	77,82	77,22	$0,2156 \cdot 10^{-9}$	$3,0254 \cdot 10^{-9}$	$3,2410 \cdot 10^{-9}$
18,22	81,78	76,70	76,27	$0,1626 \cdot 10^{-9}$	$3,0256 \cdot 10^{-9}$	$3,1882 \cdot 10^{-9}$
15,19	84,81	75,93	75,64	$0,1309 \cdot 10^{-9}$	$3,0181 \cdot 10^{-9}$	$3,1490 \cdot 10^{-9}$
13,02	86,98	75,50	75,24	$0,1094 \cdot 10^{-9}$	$3,0212 \cdot 10^{-9}$	$3,1306 \cdot 10^{-9}$
11,39	88,61	75,15	74,90	$0,0938 \cdot 10^{-9}$	$3,0200 \cdot 10^{-9}$	$3,1138 \cdot 10^{-9}$
9,11	90,89	74,37	74,56	$0,0724 \cdot 10^{-9}$	$2,9970 \cdot 10^{-9}$	$3,0694 \cdot 10^{-9}$
	100	73,10			$3,01693 \cdot 10^{-9}$	

Таблица 19

Система: KCl + H<sub>2</sub>O

% соли	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычисленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{KCl}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$
100			162	$6,6909 \cdot 10^{-9}$	
24,70	75,30	79,34	79,22	$0,2263 \cdot 10^{-9}$	$2,9997 \cdot 10^{-9}$
19,76	80,24	77,37	77,76	$0,1675 \cdot 10^{-9}$	$3,0122 \cdot 10^{-9}$
16,47	83,53	76,74	76,88	$0,1350 \cdot 10^{-9}$	$3,0226 \cdot 10^{-9}$
14,11	85,89	76,10	76,20	$0,1121 \cdot 10^{-9}$	$3,0248 \cdot 10^{-9}$
12,35	87,65	75,74	75,81	$0,0966 \cdot 10^{-9}$	$3,0283 \cdot 10^{-9}$
9,88	90,12	75,15	75,23	$0,0747 \cdot 10^{-9}$	$3,0299 \cdot 10^{-9}$
8,23	91,77	74,85	74,82	$0,0612 \cdot 10^{-9}$	$3,0316 \cdot 10^{-9}$
7,06	92,97	74,59	74,57	$0,0521 \cdot 10^{-9}$	$3,0299 \cdot 10^{-9}$
6,19	93,82	74,34	74,37	$0,0450 \cdot 10^{-9}$	$3,0249 \cdot 10^{-9}$
4,95	95,05	73,88	74,08	$0,0352 \cdot 10^{-9}$	$3,0322 \cdot 10^{-9}$
	100	73,10			$3,0169 \cdot 10^{-9}$

Таблица 20

Система: KBr + H<sub>2</sub>O

% соли	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычисленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{соль}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
100			131	$5,4102 \cdot 10^{-9}$		
39,61	60,39	79,69	79,74	$0,3804 \cdot 10^{-9}$	$2,9085 \cdot 10^{-9}$	$3,2888 \cdot 10^{-9}$
31,69	68,31	78,16	78,20	$0,2769 \cdot 10^{-9}$	$2,9574 \cdot 10^{-9}$	$3,2343 \cdot 10^{-9}$
26,41	73,59	77,00	76,98	$0,2161 \cdot 10^{-9}$	$2,9647 \cdot 10^{-9}$	$3,1808 \cdot 10^{-9}$
22,63	77,37	76,30	76,27	$0,1758 \cdot 10^{-9}$	$2,9764 \cdot 10^{-9}$	$3,1522 \cdot 10^{-9}$
19,81	80,19	75,94	75,86	$0,1489 \cdot 10^{-9}$	$2,9936 \cdot 10^{-9}$	$3,1425 \cdot 10^{-9}$
15,84	84,16	75,30	75,64	$0,1140 \cdot 10^{-9}$	$3,0014 \cdot 10^{-9}$	$3,1154 \cdot 10^{-9}$
13,20	86,80	74,82	74,80	$0,0922 \cdot 10^{-9}$	$3,0018 \cdot 10^{-9}$	$3,0940 \cdot 10^{-9}$
11,32	88,68	74,58	74,53	$0,0777 \cdot 10^{-9}$	$3,0060 \cdot 10^{-9}$	$3,0837 \cdot 10^{-9}$
9,90	90,10	74,37	74,40	$0,0666 \cdot 10^{-9}$	$3,0077 \cdot 10^{-9}$	$3,0743 \cdot 10^{-9}$
7,92	92,08	73,77	74,01	$0,0522 \cdot 10^{-9}$		
	100	73,10				

Таблица 21

Система: KNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

% соли	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычисленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{соль}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
100			95	$3,9234 \cdot 10^{-9}$		
23,20	76,80	75,64	75,23	$0,3117 \cdot 10^{-9}$	$2,8291 \cdot 10^{-9}$	$3,1408 \cdot 10^{-9}$
18,56	81,44	74,77	74,68	$0,2383 \cdot 10^{-9}$	$2,8541 \cdot 10^{-9}$	$3,0924 \cdot 10^{-9}$
15,47	84,53	74,37	74,40	$0,1916 \cdot 10^{-9}$	$2,8779 \cdot 10^{-9}$	$3,0696 \cdot 10^{-9}$
13,26	86,74	74,18	74,28	$0,1577 \cdot 10^{-9}$	$2,9016 \cdot 10^{-9}$	$3,0593 \cdot 10^{-9}$
11,60	88,40	73,90	74,01	$0,1391 \cdot 10^{-9}$	$2,9068 \cdot 10^{-9}$	$3,0459 \cdot 10^{-9}$
9,28	90,72	73,69	73,80	$0,1092 \cdot 10^{-9}$	$2,9282 \cdot 10^{-9}$	$3,0374 \cdot 10^{-9}$
7,73	92,27	73,45	73,71	$0,0901 \cdot 10^{-9}$	$2,9331 \cdot 10^{-9}$	$3,0232 \cdot 10^{-9}$
6,63	93,38	73,26	73,64	$0,0764 \cdot 10^{-9}$	$2,9351 \cdot 10^{-9}$	$3,0115 \cdot 10^{-9}$
5,80	94,20	73,15	73,52	$0,0654 \cdot 10^{-9}$	$2,9402 \cdot 10^{-9}$	$3,0057 \cdot 10^{-9}$
4,64	95,36	73,12	73,28	$0,0524 \cdot 10^{-9}$	$2,9506 \cdot 10^{-9}$	$3,030 \cdot 10^{-9}$
	100	73,10			$3,01693 \cdot 10^{-9}$	

Таблица 22

Система: NaCl + H<sub>2</sub>O

% соли	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычисленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{соль}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
100			350	$14,4629 \cdot 10^{-9}$		
35,50	64,50	85,55	86,73	$0,1714 \cdot 10^{-9}$	$3,3166 \cdot 10^{-9}$	$3,4880 \cdot 10^{-9}$
24,23	75,77	82,35	81,26	$0,1004 \cdot 10^{-9}$	$3,3528 \cdot 10^{-9}$	$3,4532 \cdot 10^{-9}$
18,19	81,10	79,51	79,02	$0,0706 \cdot 10^{-9}$	$3,2358 \cdot 10^{-9}$	$3,3064 \cdot 10^{-9}$
15,00	88,00	78,20	77,70	$0,0528 \cdot 10^{-9}$	$3,2295 \cdot 10^{-9}$	$3,2823 \cdot 10^{-9}$
10,58	89,42	76,29	76,13	$0,0346 \cdot 10^{-9}$	$3,1224 \cdot 10^{-9}$	$3,1570 \cdot 10^{-9}$
8,01	91,99	75,01	75,41	$0,0250 \cdot 10^{-9}$	$3,0611 \cdot 10^{-9}$	$3,0861 \cdot 10^{-9}$
6,03	93,97	74,58	74,75	$0,0184 \cdot 10^{-9}$	$3,0565 \cdot 10^{-9}$	$3,0749 \cdot 10^{-9}$
4,00	96,00	74,11	74,18	$0,0118 \cdot 10^{-9}$	$3,0481 \cdot 10^{-9}$	$3,0599 \cdot 10^{-9}$
	100	73,10			$3,0169 \cdot 10^{-9}$	



Таблица 23

Система:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ 

% соли	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 19°C	$\gamma$ вычисленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{соль}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
100			137	$5,6571 \cdot 10^{-9}$		
26,58	73,42	80,18	79,44	$0,3733 \cdot 10^{-9}$	$2,9711 \cdot 10^{-9}$	$3,3444 \cdot 10^{-9}$
21,36	78,74	78,65	78,55	$0,2788 \cdot 10^{-9}$	$2,9745 \cdot 10^{-9}$	$3,2533 \cdot 10^{-9}$
17,72	82,28	77,72	77,59	$0,2240 \cdot 10^{-9}$	$2,9850 \cdot 10^{-9}$	$3,2190 \cdot 10^{-9}$
15,19	84,81	77,01	77,30	$0,1869 \cdot 10^{-9}$	$3,0012 \cdot 10^{-9}$	$3,1881 \cdot 10^{-9}$
13,29	86,71	76,44	76,29	$0,1598 \cdot 10^{-9}$	$3,0040 \cdot 10^{-9}$	$3,1638 \cdot 10^{-9}$
10,63	89,37	75,84	75,64	$0,1249 \cdot 10^{-9}$	$3,0071 \cdot 10^{-9}$	$3,1320 \cdot 10^{-9}$
8,86	91,14	75,20	75,18	$0,1017 \cdot 10^{-9}$	$3,0066 \cdot 10^{-9}$	$3,1083 \cdot 10^{-9}$
7,56	92,44	74,82	74,79	$0,0852 \cdot 10^{-9}$	$3,0053 \cdot 10^{-9}$	$3,0905 \cdot 10^{-9}$
6,65	93,84	74,53	74,56	$0,0737 \cdot 10^{-9}$	$3,0029 \cdot 10^{-9}$	$3,0766 \cdot 10^{-9}$
5,32	94,86	74,02	74,29	$0,0581 \cdot 10^{-9}$	$2,9888 \cdot 10^{-9}$	$3,0469 \cdot 10^{-9}$
	100	73,10			$3,0169 \cdot 10^{-9}$	

Таблица 24

Система:  $\text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 

% $\text{NH}_4\text{Cl}$	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вычисленное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$\Gamma_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
13,29	21,28	65,43	81,43	79,55	$0,2026 \cdot 10^{-9}$	$0,1491 \cdot 10^{-2}$	$3,1436 \cdot 10^{-9}$	$3,4854 \cdot 10^{-9}$
10,63	17,02	72,35	80,00	78,25	$0,1484 \cdot 10^{-9}$	$0,1227 \cdot 10^{-2}$	$3,1069 \cdot 10^{-9}$	$3,3779 \cdot 10^{-9}$
8,86	14,18	76,96	78,70	77,62	$0,1157 \cdot 10^{-9}$	$0,1051 \cdot 10^{-2}$	$3,0859 \cdot 10^{-9}$	$3,3068 \cdot 10^{-9}$
7,59	12,16	80,25	77,50	76,80	$0,0962 \cdot 10^{-9}$	$0,0913 \cdot 10^{-2}$	$3,0424 \cdot 10^{-9}$	$3,2302 \cdot 10^{-9}$
6,65	10,63	82,72	76,98	76,35	$0,0826 \cdot 10^{-9}$	$0,0797 \cdot 10^{-2}$	$3,0396 \cdot 10^{-9}$	$3,2018 \cdot 10^{-9}$
5,32	8,51	86,17	76,25	75,72	$0,0639 \cdot 10^{-9}$	$0,0673 \cdot 10^{-2}$	$3,0401 \cdot 10^{-9}$	$3,1713 \cdot 10^{-9}$
4,43	7,10	88,50	75,65	75,20	$0,0519 \cdot 10^{-9}$	$0,0572 \cdot 10^{-2}$	$3,0305 \cdot 10^{-9}$	$3,1396 \cdot 10^{-9}$
3,80	6,08	89,40	75,26	75,03	$0,0440 \cdot 10^{-9}$	$0,0498 \cdot 10^{-2}$	$3,0418 \cdot 10^{-9}$	$3,1357 \cdot 10^{-9}$
3,52	5,31	91,37	75,01	74,70	$0,0377 \cdot 10^{-9}$	$0,0440 \cdot 10^{-2}$	$3,0271 \cdot 10^{-9}$	$3,1089 \cdot 10^{-9}$
2,66	4,25	93,10	74,52	74,43	$0,0296 \cdot 10^{-9}$	$0,0357 \cdot 10^{-2}$	$3,0164 \cdot 10^{-9}$	$3,0818 \cdot 10^{-9}$

Таблица 25

Система:  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 

% $\text{NH}_4\text{Cl}$	% $\text{KNO}_3$	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$\Gamma_{\text{KNO}_3}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
13,29	11,60	75,10	77,72	77,64	$0,2548 \cdot 10^{-9}$	$0,1120 \cdot 10^{-9}$	$2,8733 \cdot 10^{-9}$	$3,2402 \cdot 10^{-9}$
10,63	9,28	80,10	76,98	76,66	$0,1951 \cdot 10^{-9}$	$0,0944 \cdot 10^{-9}$	$2,9119 \cdot 10^{-9}$	$3,2013 \cdot 10^{-9}$
8,86	7,73	83,46	76,24	75,97	$0,1510 \cdot 10^{-9}$	$0,0690 \cdot 10^{-9}$	$2,9525 \cdot 10^{-9}$	$3,1725 \cdot 10^{-9}$
7,59	6,63	85,78	75,75	75,52	$0,1315 \cdot 10^{-9}$	$0,0582 \cdot 10^{-9}$	$2,9643 \cdot 10^{-9}$	$3,1540 \cdot 10^{-9}$
6,65	5,80	87,55	75,25	75,14	$0,0929 \cdot 10^{-9}$	$0,0194 \cdot 10^{-9}$	$2,9738 \cdot 10^{-9}$	$3,1161 \cdot 10^{-9}$
5,32	4,64	90,04	74,86	74,63	$0,0883 \cdot 10^{-9}$	$0,0388 \cdot 10^{-9}$	$2,9807 \cdot 10^{-9}$	$3,1078 \cdot 10^{-9}$
4,43	3,86	91,30	74,62	74,41	$0,0728 \cdot 10^{-9}$	$0,0319 \cdot 10^{-9}$	$2,9932 \cdot 10^{-9}$	$3,0989 \cdot 10^{-9}$
3,80	3,32	92,88	74,22	74,27	$0,0609 \cdot 10^{-9}$	$0,0269 \cdot 10^{-9}$	$2,9841 \cdot 10^{-9}$	$3,0719 \cdot 10^{-9}$
3,32	2,90	93,78	73,89	74,05	$0,0527 \cdot 10^{-9}$	$0,0232 \cdot 10^{-9}$	$2,9755 \cdot 10^{-9}$	$3,0514 \cdot 10^{-9}$
2,66	2,32	95,02	73,64	73,94	$0,0416 \cdot 10^{-9}$	$0,0201 \cdot 10^{-9}$	$2,9655 \cdot 10^{-9}$	$3,0272 \cdot 10^{-9}$

Таблица 26

Система:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 

% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	% $\text{KNO}_3$	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$	$\Gamma_{\text{KNO}_3}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
19,9	11,60	69,50	77,26	76,33	$0,8142 \cdot 10^{-9}$	$0,1867 \cdot 10^{-9}$	$3,3279 \cdot 10^{-9}$	$3,5960 \cdot 10^{-9}$
15,92	9,28	74,80	76,77	75,71	$0,6733 \cdot 10^{-9}$	$0,1330 \cdot 10^{-9}$	$3,0136 \cdot 10^{-9}$	$3,2140 \cdot 10^{-9}$
13,26	7,73	79,01	76,14	75,30	$0,5701 \cdot 10^{-9}$	$0,1057 \cdot 10^{-9}$	$3,0159 \cdot 10^{-9}$	$3,1780 \cdot 10^{-9}$
11,37	6,63	82,00	75,87	74,82	$0,4851 \cdot 10^{-9}$	$0,0887 \cdot 10^{-9}$	$3,0339 \cdot 10^{-9}$	$3,1711 \cdot 10^{-9}$
9,95	5,80	84,25	75,51	74,70	$0,4130 \cdot 10^{-9}$	$0,0752 \cdot 10^{-9}$	$3,0305 \cdot 10^{-9}$	$3,1468 \cdot 10^{-9}$
7,96	4,64	87,40	75,01	74,41	$0,3557 \cdot 10^{-9}$	$0,0581 \cdot 10^{-9}$	$3,0277 \cdot 10^{-9}$	$3,1214 \cdot 10^{-9}$
6,63	3,86	89,51	74,50	74,20	$0,2961 \cdot 10^{-9}$	$0,0468 \cdot 10^{-9}$	$2,9943 \cdot 10^{-9}$	$3,0707 \cdot 10^{-9}$
5,68	3,32	91,00	74,18	74,03	$0,2588 \cdot 10^{-9}$	$0,0398 \cdot 10^{-9}$	$3,0039 \cdot 10^{-9}$	$3,0695 \cdot 10^{-9}$
4,98	2,90	92,12	73,79	73,86	$0,2248 \cdot 10^{-9}$	$0,0341 \cdot 10^{-9}$	$2,9853 \cdot 10^{-9}$	$3,0418 \cdot 10^{-9}$
3,98	2,32	93,70	73,47	73,75	$0,1804 \cdot 10^{-9}$	$0,0268 \cdot 10^{-9}$	$2,9779 \cdot 10^{-9}$	$3,0226 \cdot 10^{-9}$

Таблица 27

Система:  $KBr + Sr(NO_3)_2 + H_2O$ 

% KBr	% $Sr(NO_3)_2$	% воды	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{KBr}$	$\Gamma_{Sr(NO_3)_2}$	$\Gamma_{H_2O}$	$\Gamma_{общее}$
19,85	19,90	60,25	79,98	78,59	0,1282.10 <sup>-9</sup>	0,1333.10 <sup>-9</sup>	3,1515.10 <sup>-9</sup>	3,4130.10 <sup>-9</sup>
15,85	15,92	68,20	78,45	77,40	0,1003.10 <sup>-9</sup>	0,0992.10 <sup>-9</sup>	3,0844.10 <sup>-9</sup>	3,2839.10 <sup>-9</sup>
13,21	13,26	73,53	77,74	76,60	0,0827.10 <sup>-9</sup>	0,0788.10 <sup>-9</sup>	3,0560.10 <sup>-9</sup>	3,2175.10 <sup>-9</sup>
11,32	11,37	77,30	76,54	76,06	0,0699.10 <sup>-9</sup>	0,0649.10 <sup>-9</sup>	3,0463.10 <sup>-9</sup>	3,1812.10 <sup>-9</sup>
9,96	9,96	80,10	76,05	75,67	0,0611.10 <sup>-9</sup>	0,0556.10 <sup>-9</sup>	3,0407.10 <sup>-9</sup>	3,1574.10 <sup>-9</sup>
7,92	7,96	84,12	75,50	75,12	0,0487.10 <sup>-9</sup>	0,0430.10 <sup>-9</sup>	3,0404.10 <sup>-9</sup>	3,1323.10 <sup>-9</sup>
6,60	6,63	86,80	75,01	74,76	0,0404.10 <sup>-9</sup>	0,0350.10 <sup>-9</sup>	3,0328.10 <sup>-9</sup>	3,1082.10 <sup>-9</sup>
5,66	5,68	88,66	74,67	74,52	0,0346.10 <sup>-9</sup>	0,0295.10 <sup>-9</sup>	3,0260.10 <sup>-9</sup>	3,0901.10 <sup>-9</sup>
4,95	4,98	91,01	74,42	74,32	0,0303.10 <sup>-9</sup>	0,0253.10 <sup>-9</sup>	3,0220.10 <sup>-9</sup>	3,0776.10 <sup>-9</sup>
3,96	3,98	92,07	73,90	74,06	0,0240.10 <sup>-9</sup>	0,0191.10 <sup>-9</sup>	3,0017.10 <sup>-9</sup>	3,0448.10 <sup>-9</sup>

Таблица 28

Система:  $Sr(NO_3)_2 + NH_4Cl + H_2O$ 

% $Sr(NO_3)_2$	% $NH_4Cl$	% $H_2O$	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{Sr(NO_3)_2}$	$\Gamma_{NH_4Cl}$	$\Gamma_{H_2O}$	$\Gamma_{общее}$
19,90	13,29	66,81	80,47	78,91	0,0735.10 <sup>-9</sup>	0,2048.10 <sup>-9</sup>	3,1351.10 <sup>-9</sup>	3,4134.10 <sup>-9</sup>
15,92	10,63	73,45	78,85	77,65	0,0595.10 <sup>-9</sup>	0,1513.10 <sup>-9</sup>	3,1023.10 <sup>-9</sup>	3,3131.10 <sup>-9</sup>
13,26	8,86	77,88	77,91	76,73	0,0511.10 <sup>-9</sup>	0,1198.10 <sup>-9</sup>	3,0922.10 <sup>-9</sup>	3,2632.10 <sup>-9</sup>
11,37	7,59	81,04	77,17	76,20	0,0448.10 <sup>-9</sup>	0,0988.10 <sup>-9</sup>	3,0870.10 <sup>-9</sup>	3,2307.10 <sup>-9</sup>
9,95	6,65	83,40	76,67	75,79	0,0399.10 <sup>-9</sup>	0,0843.10 <sup>-9</sup>	3,0808.10 <sup>-9</sup>	3,2050.10 <sup>-9</sup>
7,96	5,32	86,72	75,75	75,25	0,0328.10 <sup>-9</sup>	0,0661.10 <sup>-9</sup>	3,0520.10 <sup>-9</sup>	3,1509.10 <sup>-9</sup>
6,63	4,43	88,94	75,31	74,88	0,0279.10 <sup>-9</sup>	0,0525.10 <sup>-9</sup>	3,0450.10 <sup>-9</sup>	3,1255.10 <sup>-9</sup>
5,68	3,80	90,52	74,86	74,79	0,0242.10 <sup>-9</sup>	0,0411.10 <sup>-9</sup>	3,0266.10 <sup>-9</sup>	3,0949.10 <sup>-9</sup>
4,98	3,32	91,70	74,57	74,09	0,0214.10 <sup>-9</sup>	0,0380.10 <sup>-9</sup>	3,0403.10 <sup>-9</sup>	3,0997.10 <sup>-9</sup>
3,98	2,66	93,36	74,12	73,80	0,0174.10 <sup>-9</sup>	0,0298.10 <sup>-9</sup>	3,0190.10 <sup>-9</sup>	3,0602.10 <sup>-9</sup>

Таблица 29

Система:  $\text{KCl} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ 

% KCl	% KBr	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{KCl}}$	$\Gamma_{\text{KBr}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
12,35	19,85	67,80	79,35	78,80	$0,1054 \cdot 10^{-9}$	$0,1590 \cdot 10^{-9}$	$3,0384 \cdot 10^{-9}$	$3,3027 \cdot 10^{-9}$
9,88	15,85	74,27	77,89	77,40	$0,0805 \cdot 10^{-9}$	$0,1196 \cdot 10^{-9}$	$3,0367 \cdot 10^{-9}$	$3,2367 \cdot 10^{-9}$
8,24	13,21	78,55	76,88	76,60	$0,0648 \cdot 10^{-9}$	$0,0957 \cdot 10^{-9}$	$3,0260 \cdot 10^{-9}$	$3,1865 \cdot 10^{-9}$
7,06	11,32	81,62	76,00	76,05	$0,0540 \cdot 10^{-9}$	$0,0793 \cdot 10^{-9}$	$3,0023 \cdot 10^{-9}$	$3,1356 \cdot 10^{-9}$
6,18	9,96	83,86	75,65	75,66	$0,0466 \cdot 10^{-9}$	$0,0686 \cdot 10^{-9}$	$3,0090 \cdot 10^{-9}$	$3,1242 \cdot 10^{-9}$
4,94	7,92	87,14	75,02	75,01	$0,0363 \cdot 10^{-9}$	$0,0530 \cdot 10^{-9}$	$3,0056 \cdot 10^{-9}$	$3,0950 \cdot 10^{-9}$
4,12	6,60	89,28	74,77	74,74	$0,0300 \cdot 10^{-9}$	$0,0437 \cdot 10^{-9}$	$3,0158 \cdot 10^{-9}$	$3,0895 \cdot 10^{-9}$
3,53	5,66	90,81	74,52	74,47	$0,0252 \cdot 10^{-9}$	$0,0370 \cdot 10^{-9}$	$3,0175 \cdot 10^{-9}$	$3,0797 \cdot 10^{-9}$
3,09	4,95	91,96	74,33	74,23	$0,0221 \cdot 10^{-9}$	$0,0320 \cdot 10^{-9}$	$3,0169 \cdot 10^{-9}$	$3,0711 \cdot 10^{-9}$
2,50	3,96	93,54	73,89	74,04	$0,0175 \cdot 10^{-9}$	$0,0246 \cdot 10^{-9}$	$3,0017 \cdot 10^{-9}$	$3,0438 \cdot 10^{-9}$

Таблица 30

Система:  $\text{NaNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 

% $\text{NaNO}_3$	% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{NaNO}_3}$	$\Gamma_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
22,8	21,28	5,592	83,06	83,87	$0,2875 \cdot 10^{-9}$	$0,3326 \cdot 10^{-9}$	$2,7247 \cdot 10^{-9}$	$3,4449 \cdot 10^{-9}$
18,23	17,02	64,75	81,10	81,10	$0,2006 \cdot 10^{-9}$	$0,2317 \cdot 10^{-9}$	$2,9094 \cdot 10^{-9}$	$3,3417 \cdot 10^{-9}$
15,18	14,18	70,64	79,69	79,44	$0,1542 \cdot 10^{-9}$	$0,1779 \cdot 10^{-9}$	$2,9698 \cdot 10^{-9}$	$3,3019 \cdot 10^{-9}$
11,40	10,63	77,97	77,77	77,65	$0,1058 \cdot 10^{-9}$	$0,1224 \cdot 10^{-9}$	$3,0492 \cdot 10^{-9}$	$3,2774 \cdot 10^{-9}$
9,11	8,51	82,48	76,74	75,54	$0,0812 \cdot 10^{-9}$	$0,0929 \cdot 10^{-9}$	$3,0034 \cdot 10^{-9}$	$3,1775 \cdot 10^{-9}$
7,59	7,10	85,30	75,85	75,93	$0,0641 \cdot 10^{-9}$	$0,0744 \cdot 10^{-9}$	$2,9981 \cdot 10^{-9}$	$3,1367 \cdot 10^{-9}$
6,51	6,08	87,40	75,55	75,51	$0,0541 \cdot 10^{-9}$	$0,0633 \cdot 10^{-9}$	$3,0073 \cdot 10^{-9}$	$3,1247 \cdot 10^{-9}$
5,70	5,31	89,00	75,25	75,10	$0,0467 \cdot 10^{-9}$	$0,0540 \cdot 10^{-9}$	$3,0096 \cdot 10^{-9}$	$3,1102 \cdot 10^{-9}$
4,55	4,25	91,20	74,77	74,66	$0,0363 \cdot 10^{-9}$	$0,0411 \cdot 10^{-9}$	$3,0232 \cdot 10^{-9}$	$3,1006 \cdot 10^{-9}$

Таблица 31

Система:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 

% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	% $\text{NaNO}_3$	% $\text{H}_2\text{O}$	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{NaNO}_3}$	$\Gamma_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
19,9	22,8	57,30	81,09	79,97	$0,2762 \cdot 10^{-9}$	$0,0867 \cdot 10^{-9}$	$3,1549 \cdot 10^{-9}$	$3,5179 \cdot 10^{-9}$
15,92	18,23	65,86	79,94	78,02	$0,1997 \cdot 10^{-9}$	$0,0591 \cdot 10^{-9}$	$3,1129 \cdot 10^{-9}$	$3,3717 \cdot 10^{-9}$
13,26	15,18	72,56	78,70	77,05	$0,1531 \cdot 10^{-9}$	$0,0505 \cdot 10^{-9}$	$3,1091 \cdot 10^{-9}$	$3,3127 \cdot 10^{-9}$
11,37	13,02	75,60	77,73	76,61	$0,1266 \cdot 10^{-9}$	$0,0444 \cdot 10^{-9}$	$3,0871 \cdot 10^{-9}$	$3,2581 \cdot 10^{-9}$
9,95	11,40	78,65	76,98	76,01	$0,1059 \cdot 10^{-9}$	$0,0396 \cdot 10^{-9}$	$3,0690 \cdot 10^{-9}$	$3,2145 \cdot 10^{-9}$
7,96	9,11	82,93	76,24	75,36	$0,0801 \cdot 10^{-9}$	$0,0324 \cdot 10^{-9}$	$3,0673 \cdot 10^{-9}$	$3,1798 \cdot 10^{-9}$
6,63	7,59	85,79	75,51	74,99	$0,0646 \cdot 10^{-9}$	$0,0276 \cdot 10^{-9}$	$3,0447 \cdot 10^{-9}$	$3,1369 \cdot 10^{-9}$
5,68	6,51	87,80	75,01	74,71	$0,0541 \cdot 10^{-9}$	$0,0240 \cdot 10^{-9}$	$3,0288 \cdot 10^{-9}$	$3,1069 \cdot 10^{-9}$
4,98	5,70	89,32	74,52	74,46	$0,0462 \cdot 10^{-9}$	$0,0212 \cdot 10^{-9}$	$3,0096 \cdot 10^{-9}$	$3,0770 \cdot 10^{-9}$

Таблица 32

Система:  $\text{KNO}_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ 

% воды	% $\text{KNO}_3$	% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	% $\text{KBr}$	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{\text{KNO}_3}$	$\Gamma_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2}$	$\Gamma_{\text{KBr}}$	$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}$	$\Gamma_{\text{общее}}$
65,81	7,73	13,26	13,20	78,04	78,28	$0,1261 \cdot 10^{-9}$	$0,0899 \cdot 10^{-9}$	$0,1020 \cdot 10^{-9}$	$2,8876 \cdot 10^{-9}$	$3,2056 \cdot 10^{-9}$
12,64	6,19	10,61	10,56	76,99	77,04	$0,0815 \cdot 10^{-9}$	$0,0704 \cdot 10^{-9}$	$0,0712 \cdot 10^{-9}$	$2,9342 \cdot 10^{-9}$	$3,1572 \cdot 10^{-9}$
77,20	5,16	8,84	8,80	76,24	76,40	$0,0767 \cdot 10^{-9}$	$0,0571 \cdot 10^{-9}$	$0,0388 \cdot 10^{-9}$	$2,9388 \cdot 10^{-9}$	$3,1415 \cdot 10^{-9}$
80,54	4,42	7,58	7,54	75,76	75,85	$0,0635 \cdot 10^{-9}$	$0,0455 \cdot 10^{-9}$	$0,0567 \cdot 10^{-9}$	$2,9638 \cdot 10^{-9}$	$3,1285 \cdot 10^{-9}$
82,78	3,86	6,64	6,63	75,51	75,35	$0,0531 \cdot 10^{-9}$	$0,0374 \cdot 10^{-9}$	$0,0487 \cdot 10^{-9}$	$2,9865 \cdot 10^{-9}$	$3,1257 \cdot 10^{-9}$
86,32	3,09	5,31	5,28	75,01	74,85	$0,0397 \cdot 10^{-9}$	$0,0286 \cdot 10^{-9}$	$0,0372 \cdot 10^{-9}$	$3,0198 \cdot 10^{-9}$	$3,1262 \cdot 10^{-9}$
88,60	2,58	4,42	4,40	74,52	74,57	$0,0326 \cdot 10^{-9}$	$0,0239 \cdot 10^{-9}$	$0,0302 \cdot 10^{-9}$	$2,9912 \cdot 10^{-9}$	$3,0779 \cdot 10^{-9}$
90,23	2,21	3,79	3,77	74,27	74,31	$0,0274 \cdot 10^{-9}$	$0,0199 \cdot 10^{-9}$	$0,0268 \cdot 10^{-9}$	$2,9911 \cdot 10^{-9}$	$3,0653 \cdot 10^{-9}$
91,45	1,93	3,32	3,30	74,08	74,17	$0,0235 \cdot 10^{-9}$	$0,0175 \cdot 10^{-9}$	$0,0220 \cdot 10^{-9}$	$2,9948 \cdot 10^{-9}$	$3,0578 \cdot 10^{-9}$
93,16	1,55	2,65	2,64	73,79	73,59	$0,0184 \cdot 10^{-9}$	$0,0135 \cdot 10^{-9}$	$0,0172 \cdot 10^{-9}$	$2,9945 \cdot 10^{-9}$	$3,0436 \cdot 10^{-9}$

Таблица 33

Система: KCl + NH<sub>4</sub>Cl + KBr + H<sub>2</sub>O

% воды	% KCl	% NH <sub>4</sub> Cl	% KBr	γ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	γ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	Γ <sub>KCl</sub>	Γ <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub>	Γ <sub>KBr</sub>	Γ <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Γ <sub>общее</sub>
69,71	8,23	8,86	13,20	79,69	80,10	0,0832.10 <sup>-9</sup>	0,1407.10 <sup>-9</sup>	0,1107.10 <sup>-9</sup>	2,9443.10 <sup>-9</sup>	3,2789.10 <sup>-9</sup>
75,77	6,58	7,09	10,56	77,96	78,29	0,0612.10 <sup>-9</sup>	0,1040.10 <sup>-9</sup>	0,0801.10 <sup>-9</sup>	2,9501.10 <sup>-9</sup>	3,1954.10 <sup>-9</sup>
79,86	5,49	5,90	8,80	77,22	76,95	0,0510.10 <sup>-9</sup>	0,0805.10 <sup>-9</sup>	0,0624.10 <sup>-9</sup>	2,9926.10 <sup>-9</sup>	3,1865.10 <sup>-9</sup>
82,80	4,70	5,06	7,54	76,48	76,38	0,0388.10 <sup>-9</sup>	0,0624.10 <sup>-9</sup>	0,0525.10 <sup>-9</sup>	3,0095.10 <sup>-9</sup>	3,1632.10 <sup>-9</sup>
84,82	4,12	4,43	6,63	75,93	75,98	0,0337.10 <sup>-9</sup>	0,0562.10 <sup>-9</sup>	0,0446.10 <sup>-9</sup>	2,9993.10 <sup>-9</sup>	3,1338.10 <sup>-9</sup>
87,88	3,29	3,55	5,28	75,25	75,36	0,0258.10 <sup>-9</sup>	0,0432.10 <sup>-9</sup>	0,0341.10 <sup>-9</sup>	3,0002.10 <sup>-9</sup>	3,1032.10 <sup>-9</sup>
89,81	2,74	2,95	4,40	74,77	74,92	0,0215.10 <sup>-9</sup>	0,0348.10 <sup>-9</sup>	0,0277.10 <sup>-9</sup>	2,9981.10 <sup>-9</sup>	3,0821.10 <sup>-9</sup>
91,36	2,35	2,52	3,77	72,27	74,60	0,0175.10 <sup>-9</sup>	0,0290.10 <sup>-9</sup>	0,0244.10 <sup>-9</sup>	2,9803.10 <sup>-9</sup>	3,0512.10 <sup>-9</sup>
92,43	2,06	2,21	3,30	74,06	74,40	0,0151.10 <sup>-9</sup>	0,0251.10 <sup>-9</sup>	0,0201.10 <sup>-9</sup>	2,9846.10 <sup>-9</sup>	3,0449.10 <sup>-9</sup>
93,93	1,66	1,78	2,64	73,90	74,10	0,0121.10 <sup>-9</sup>	0,0198.10 <sup>-9</sup>	0,0157.10 <sup>-9</sup>	2,9946.10 <sup>-9</sup>	3,0422.10 <sup>-9</sup>

Таблица 34

Система: KBr + NH<sub>4</sub>Cl + Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

% воды	% KBr	% NH <sub>4</sub> Cl	% Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	γ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°C	γ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	Γ <sub>KBr</sub>	Γ <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub>	Γ <sub>Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>	Γ <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Γ <sub>общее</sub>
64,68	13,20	8,86	13,26	80,42	81,15	0,1308.10 <sup>-9</sup>	0,1532.10 <sup>-9</sup>	0,1054.10 <sup>-9</sup>	2,8413.10 <sup>-9</sup>	3,2307.10 <sup>-9</sup>
71,80	10,56	7,09	10,65	78,45	78,78	0,0930.10 <sup>-9</sup>	0,1087.10 <sup>-9</sup>	0,0723.10 <sup>-9</sup>	2,9525.10 <sup>-9</sup>	3,2265.10 <sup>-9</sup>
76,46	8,80	5,90	8,84	77,57	77,57	0,0720.10 <sup>-9</sup>	0,0837.10 <sup>-9</sup>	0,0583.10 <sup>-9</sup>	2,9887.10 <sup>-9</sup>	3,2027.10 <sup>-9</sup>
79,82	7,54	5,06	7,58	76,73	76,68	0,0593.10 <sup>-9</sup>	0,0652.10 <sup>-9</sup>	0,0465.10 <sup>-9</sup>	3,0002.10 <sup>-9</sup>	3,1712.10 <sup>-9</sup>
82,30	6,63	4,43	6,64	75,93	76,21	0,0494.10 <sup>-9</sup>	0,0577.10 <sup>-9</sup>	0,0388.10 <sup>-9</sup>	2,9781.10 <sup>-9</sup>	3,1240.10 <sup>-9</sup>
85,86	5,28	3,55	5,31	75,26	75,53	0,0379.10 <sup>-9</sup>	0,0439.10 <sup>-9</sup>	0,0309.10 <sup>-9</sup>	2,9846.10 <sup>-9</sup>	3,0973.10 <sup>-9</sup>
88,23	4,40	2,95	4,42	74,77	75,02	0,0374.10 <sup>-9</sup>	0,0355.10 <sup>-9</sup>	0,0240.10 <sup>-9</sup>	2,9874.10 <sup>-9</sup>	3,0843.10 <sup>-9</sup>
89,92	3,77	2,52	3,79	74,28	74,84	0,0270.10 <sup>-9</sup>	0,0295.10 <sup>-9</sup>	0,0200.10 <sup>-9</sup>	2,9613.10 <sup>-9</sup>	3,0378.10 <sup>-9</sup>
91,17	3,30	2,21	3,32	74,03	74,48	0,0221.10 <sup>-9</sup>	0,0254.10 <sup>-9</sup>	0,0175.10 <sup>-9</sup>	2,9734.10 <sup>-9</sup>	3,0384.10 <sup>-9</sup>
92,94	2,64	1,77	2,65	73,78	74,18	0,0173.10 <sup>-9</sup>	0,0199.10 <sup>-9</sup>	0,0135.10 <sup>-9</sup>	2,9701.10 <sup>-9</sup>	3,0208.10 <sup>-9</sup>

Таблица 35

Система:  $KNO_3 + Sr(NO_3)_2 + NH_4Cl + H_2O$ 

* % воды	% $KNO_3$	% $Sr(NO_3)_2$	% $NH_4Cl$	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°С	$\gamma$ вы- численное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{KNO_3}$	$\Gamma_{Sr(NO_3)_2}$	$\Gamma_{NH_4Cl}$	$\Gamma_{H_2O}$	$\Gamma_{общее}$
70,15	7,73	13,26	8,86	78,71	79,35	$0,1213 \cdot 10^{-9}$	$0,1053 \cdot 10^{-9}$	$0,1324 \cdot 10^{-9}$	$2,8652 \cdot 10^{-9}$	$3,2242 \cdot 10^{-9}$
76,11	6,19	10,61	7,09	77,23	77,68	$0,0901 \cdot 10^{-9}$	$0,0739 \cdot 10^{-9}$	$0,1006 \cdot 10^{-9}$	$2,9066 \cdot 10^{-9}$	$3,1711 \cdot 10^{-9}$
80,10	5,16	8,84	5,90	76,48	76,57	$0,0640 \cdot 10^{-9}$	$0,0549 \cdot 10^{-9}$	$0,0788 \cdot 10^{-9}$	$2,9572 \cdot 10^{-9}$	$3,1548 \cdot 10^{-9}$
82,94	4,42	7,58	5,06	76,00	76,02	$0,0592 \cdot 10^{-9}$	$0,0471 \cdot 10^{-9}$	$0,0627 \cdot 10^{-9}$	$2,9692 \cdot 10^{-9}$	$3,1382 \cdot 10^{-9}$
85,07	3,86	6,64	4,43	75,50	75,62	$0,0504 \cdot 10^{-9}$	$0,0395 \cdot 10^{-9}$	$0,0554 \cdot 10^{-9}$	$2,9677 \cdot 10^{-9}$	$3,1130 \cdot 10^{-9}$
88,05	3,09	5,31	3,53	74,87	75,04	$0,0381 \cdot 10^{-9}$	$0,0301 \cdot 10^{-9}$	$0,0428 \cdot 10^{-9}$	$2,9744 \cdot 10^{-9}$	$3,0854 \cdot 10^{-9}$
90,05	2,58	4,42	2,95	74,53	74,67	$0,0317 \cdot 10^{-9}$	$0,0243 \cdot 10^{-9}$	$0,0347 \cdot 10^{-9}$	$2,9352 \cdot 10^{-9}$	$3,0259 \cdot 10^{-9}$
91,48	2,21	3,79	2,52	74,28	74,41	$0,0259 \cdot 10^{-9}$	$0,0204 \cdot 10^{-9}$	$0,0291 \cdot 10^{-9}$	$2,9303 \cdot 10^{-9}$	$3,0057 \cdot 10^{-9}$
92,54	1,93	3,32	2,21	74,05	72,23	$0,0229 \cdot 10^{-9}$	$0,0178 \cdot 10^{-9}$	$0,0251 \cdot 10^{-9}$	$2,9850 \cdot 10^{-9}$	$3,0508 \cdot 10^{-9}$
94,03	1,55	2,65	1,77	73,54	73,93	$0,0179 \cdot 10^{-9}$	$0,0135 \cdot 10^{-9}$	$0,0196 \cdot 10^{-9}$	$2,9684 \cdot 10^{-9}$	$3,0194 \cdot 10^{-9}$

Таблица 36

Система:  $NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + NaNO_3 + H_2O$ 

% воды	% $NH_4Cl$	% $(NH_4)_2SO_4$	% $NaNO_3$	$\gamma$ опытное эрг/см <sup>2</sup> при 18°С	$\gamma$ вы- числен- ное эрг/см <sup>2</sup>	$\Gamma_{NH_4Cl}$	$\Gamma_{(NH_4)_2SO_4}$	$\Gamma_{NaNO_3}$	$\Gamma_{H_2O}$	$\Gamma_{общее}$
61,76	8,86	14,19	15,19	81,64	82,48	$0,1580 \cdot 10^{-9}$	$0,2283 \cdot 10^{-9}$	$0,1147 \cdot 10^{-9}$	$2,9114 \cdot 10^{-9}$	$3,4125 \cdot 10^{-9}$
69,41	7,09	11,35	12,15	79,89	79,92	$0,1117 \cdot 10^{-9}$	$0,1596 \cdot 10^{-9}$	$0,0862 \cdot 10^{-9}$	$3,9649 \cdot 10^{-9}$	$3,3214 \cdot 10^{-9}$
74,52	5,90	9,46	10,12	78,64	78,46	$0,0859 \cdot 10^{-9}$	$0,1231 \cdot 10^{-9}$	$0,0663 \cdot 10^{-9}$	$2,9801 \cdot 10^{-9}$	$3,2555 \cdot 10^{-9}$
78,14	5,06	8,11	8,68	77,72	77,36	$0,0659 \cdot 10^{-9}$	$0,0969 \cdot 10^{-9}$	$0,0541 \cdot 10^{-9}$	$3,0067 \cdot 10^{-9}$	$3,2236 \cdot 10^{-9}$
80,08	4,43	7,89	7,60	76,98	76,79	$0,0591 \cdot 10^{-9}$	$0,0712 \cdot 10^{-9}$	$0,0455 \cdot 10^{-9}$	$3,0000 \cdot 10^{-9}$	$3,1758 \cdot 10^{-9}$
84,05	3,55	5,67	6,73	76,24	76,05	$0,0468 \cdot 10^{-9}$	$0,0633 \cdot 10^{-9}$	$0,0386 \cdot 10^{-9}$	$3,0008 \cdot 10^{-9}$	$3,1495 \cdot 10^{-9}$
86,64	2,95	4,73	5,63	75,51	75,46	$0,0361 \cdot 10^{-9}$	$0,0508 \cdot 10^{-9}$	$0,0310 \cdot 10^{-9}$	$3,0002 \cdot 10^{-9}$	$3,1181 \cdot 10^{-9}$
89,09	2,52	4,05	4,34	75,01	75,00	$0,0300 \cdot 10^{-9}$	$0,0409 \cdot 10^{-9}$	$0,0226 \cdot 10^{-9}$	$3,0042 \cdot 10^{-9}$	$3,0977 \cdot 10^{-9}$
91,46	2,21	3,53	3,80	74,76	74,71	$0,0256 \cdot 10^{-9}$	$0,0356 \cdot 10^{-9}$	$0,0192 \cdot 10^{-9}$	$3,0093 \cdot 10^{-9}$	$3,0897 \cdot 10^{-9}$
92,28	1,77	2,83	3,12	74,28	74,36	$0,0201 \cdot 10^{-9}$	$0,0257 \cdot 10^{-9}$	$0,0159 \cdot 10^{-9}$	$3,0017 \cdot 10^{-9}$	$3,0635 \cdot 10^{-9}$

### 5. Поверхностная адсорбция компонентов раствора

Для бинарной смеси условие изотермического равновесия Гиббса на поверхности имеет вид

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0.$$

Здесь  $\Gamma_1$  есть число молей первого компонента (соли), адсорбированных одним квадратным сантиметром поверхности;  $\Gamma_2$  есть плотность адсорбции второго компонента;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  суть химические потенциалы первого и второго компонентов раствора.

Принимая во внимание характеристику конденсированного состояния, предложенную мною в первой главе, я выражаю зависимость между  $\mu$  и составом раствора уравнениями такой же конструкции, какие применяются для смеси идеальных газов.

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_{10} + RT \ln x \\ \mu_2 &= \mu_{20} + RT \ln(1-x).\end{aligned}$$

Здесь  $\mu_{10}$  и  $\mu_{20}$  суть члены, независимые от состава смеси;  $x$  есть молярная дробь первого компонента. Согласно указаниям, данным в первой главе.

$$x = \frac{\omega_1 n_1}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2} \quad \text{и} \quad 1-x = \frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2}.$$

Уравнение равновесия получает вид

$$d\gamma + \Gamma_1 RT \frac{dx}{x} - \Gamma_2 RT \frac{dx}{1-x} = 0,$$

Откуда имеем

$$\frac{d\gamma}{dx} = \frac{\Gamma_2 RT}{1-x} - \frac{\Gamma_1 RT}{x}. \quad (6)$$

Из уравнений (1) и (2) следует

$$\frac{d\gamma}{dx} = \left( \frac{1}{\gamma_{20}} - \frac{1}{\gamma_{10}} \right) \gamma^2. \quad (7)$$

Сопоставляя это с уравнением (6), имеем

$$\frac{\Gamma_2 RT}{1-x} - \frac{\Gamma_1 RT}{x} = \frac{\gamma^2}{\gamma_{20}} - \frac{\gamma^2}{\gamma_{10}}.$$

Отсюда в виду симметричности этого уравнения получаем

$$\frac{\Gamma_1 RT}{x} = \frac{\gamma^2}{\gamma_{10}} \quad \text{и} \quad \frac{\Gamma_2 RT}{1-x} = \frac{\gamma^2}{\gamma_{20}}.$$

Из этих уравнений определяется плотность адсорбции каждого компонента раствора

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10} RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20} RT}. \quad (8)$$

Из этих уравнений видим, что и растворенное вещество, и растворитель адсорбированы положительно.

Обычно авторы пренебрегают в уравнении (6) членом, содержащим  $\Gamma_2$  и, заменяя  $x$  объемной концентрацией  $c$ , используют уравнение

$$\Gamma_1 = - \frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}.$$

Отсюда делается вывод, что соли адсорбируются отрицательно. Однако, такое упрощение, вводящее в науку целый ряд не соответствующих действительности утверждений, должно быть ликвидировано.

Пара уравнений (8) дает законы, по которым идет адсорбция компонентов раствора.

2. Полезно из этих уравнений сделать четыре нижеследующих выводов.

I) Деля одно уравнение на другое, получаем

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{10}} \frac{x}{1-x} = \frac{\gamma_{20} \omega_1 n_1}{\gamma_{10} \omega_2 n_2}, \quad (9)$$

т. е. отношение адсорбированных масс двух компонентов пропорционально отношению числа молей компонентов раствора

II) Если  $x=1$ , то  $\gamma = \gamma_{10}$  и  $\Gamma_1 = \Gamma_{10}$   
Если  $x=0$ , то  $\gamma = \gamma_{20}$  и  $\Gamma_2 = \Gamma_{20}$ .

Применяя эти условия к паре уравнений (8), получаем

$$\Gamma_{10} = \frac{\gamma_{10}}{RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_{20} = \frac{\gamma_{20}}{RT}. \quad (10)$$

По этим уравнениям можно расчислить величину плотности адсорбции чистого индивидуального вещества  $\Gamma_{10}$  и  $\Gamma_{20}$ . Из ур. (10) получается для данной температуры

$$\frac{\gamma_{10}}{\gamma_{20}} = \frac{\Gamma_{10}}{\Gamma_{20}}. \quad (11)$$

III) Если  $\Gamma_{10}$  есть число молей, лежащих на 1 кв. см. свободной поверхности чистого первого компонента, то  $\frac{1}{\Gamma_{10}}$  есть величина по-



верхности, занятая одним молеи вещества в поверхностном слое. Обозначая ее буквою  $\sigma_{10}$ , получаем из уравнений (10)

$$\gamma_{10} \sigma_{10} = RT \quad \text{и} \quad \gamma_{20} \sigma_{20} = RT. \quad (12)$$

IV) Деля почленно уравнения (8) на уравнения (10), получаем уравнения

$$\Gamma_1 = \Gamma_{10} \frac{\gamma^2}{\gamma_{10}^2} x \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \Gamma_{20} \frac{\gamma^2}{\gamma_{20}^2} (1-x). \quad (13)$$

Этим уравнениям можно придать другую форму, именно

$$\Gamma_1 = \Gamma_{10} \frac{\gamma^2}{\gamma_{10}^2} \frac{\omega_1 n_1}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2} \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \Gamma_{20} \frac{\gamma^2}{\gamma_{20}^2} \frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2}. \quad (14)$$

3. Уравнения (8) и (10) я использовал для определения величины адсорбции обои компонентов на поверхности раствора и на поверхности чистого индивидуального вещества. Значения  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_{10}$  и  $\Gamma_{20}$  приведены во всех 36 предыдущих таблицах.

Для наглядности полученных результатов вычерчены кривые парциальной адсорбции на рисунках 1—3. На оси абсцисс отложен процентный состав смеси, на оси ординат отложены величины парциальной адсорбции обои компонентов. Кривая адсорбции соли выпукла к оси состава, кривая адсорбции воды вогнута к оси состава. Кривая адсорбции соли является новым типом адсорбционной изотермы.

Ребиндер, занимавшийся подсчетом величины адсорбции воды в растворах  $\text{AgTi}(\text{NO}_3)_2$  и других солей, пользовался для этой цели уравнением Лангмюира

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{c}{c+A} \quad \text{или} \quad \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bc}{bc+1},$$

в котором  $A$  есть постоянная величина отличная от нуля. Ясно, что он получил для адсорбции воды числа, отличающиеся от приведенных в наших таблицах. Это расхождение является неизбежным результатом того, что в самой конструкции уравнения Лангмюира имеются элементы логического абсурда.

Если написать это уравнение для такой концентрации  $c_{\max}$ , при которой  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ , то получаем

$$\Gamma_{\max} = \Gamma_{\max} \frac{c_{\max}}{c_{\max} + A},$$

откуда следует, что  $A=0$ . Это делает уравнение Лангмюира абсурдным.

Если желательно величину адсорбции выражать при помощи уравнения с предельными значениями адсорбции, то это нужно делать

при помощи уравнений (14). Напр., для адсорбции растворителя имеет силу уравнение

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_{20}}{\gamma_{20}^2} \gamma^2 \frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2},$$

которому можно придать внешнее сходство с уравнением Лангмюира

$$\Gamma_2 = \frac{\Gamma_{20}}{\gamma_{20}^2} \gamma^2 \frac{\frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1}}{\frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1} + 1}.$$

В отличие от уравнения Лангмюира здесь при дроби концентраций стоит в качестве коэффициента не только предельное значение  $\Gamma_{20}$ , но и множитель  $\frac{\gamma^2}{\gamma_{20}^2}$ .

## 6. Уравнения состояния поверхностного слоя раствора

1. Поверхностный слой раствора состоит из адсорбированных молекул первого и второго компонента. Если буквою  $\Gamma$  обозначить общее число молеи, размещенных на одном квадратном сантиметре поверхности, то

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2. \quad (15)$$

Подставляя вместо  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  их значения из уравнения (8) имеем

$$\Gamma = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10} RT} + \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20} RT}$$

или

$$\Gamma = \left( \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}} \right) \frac{\gamma^2}{RT}.$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (3), получаем

$$\Gamma = \frac{\gamma}{RT} \quad \text{или} \quad \gamma = \Gamma RT. \quad (16)$$

Сравнивая уравнение (16) с уравнением (10), видим, что и раствор, и индивидуальные вещества подчинены одному и тому же закону, связывающему поверхностное натяжение, поверхностную плотность и абсолютную температуру. Поэтому уравнения 10 и 16 можно назвать уравнениями состояния поверхностного слоя—уравнение 10 для индивидуальных веществ и уравнение 16 для раствора.

Попытки найти уравнение состояния поверхностного слоя растворов делались неоднократно. Первым положил начало Траубе, <sup>4)</sup> который предложил уравнение

$$\gamma_{20} - \gamma = \Gamma_1 RT,$$

впоследствии использованное Лангмюиром.

Другие авторы—Шофильд и Райдил, Фольмер, Банкрофт, Фрумкин—модифицировали это уравнение <sup>5)</sup>. Однако, эти попытки следует признать неудачными, во-первых, конструктивно, так как в эти уравнения входит разница поверхностных натяжений, и во-вторых по существу, так как в них устанавливается зависимость—при том неверная—между поверхностным натяжением и адсорбцией только одного компонента, тогда как поверхностный слой раствора всегда образован молекулами всех компонентов.

Уравнение (16) можно написать в форме

$$\gamma = (\Gamma_1 + \Gamma_2) RT$$

и  $\gamma$  разложить на два слагаемых  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ . Тогда имеем

$$\gamma_1 = \Gamma_1 RT \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \Gamma_2 RT.$$

Таким образом мы вводим понятие парциального поверхностного натяжения как величины, которая зависит только от свойств отдельного компонента раствора.

По уравнению (16) рассчитана величина  $\Gamma$ , помещенная в последнем столбце таблиц 1—3. Для трех солей на рисунках 1—3 вычерчены кривые  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ , и  $\Gamma$  в зависимости от процентного состава раствора. Эти же рисунки дают отчет о кривых парциального поверхностного натяжения.

2. Если  $\Gamma$  есть число молей компонентов, адсорбированных одним квадратным сантиметром поверхности, то  $\frac{1}{\Gamma}$  есть величина поверхности, занятая одним молем в поверхностном слое. Вводя обозначение  $\frac{1}{\Gamma} = \sigma$ , уравнению (16) даем форму

$$\gamma \sigma = RT \quad (17)$$

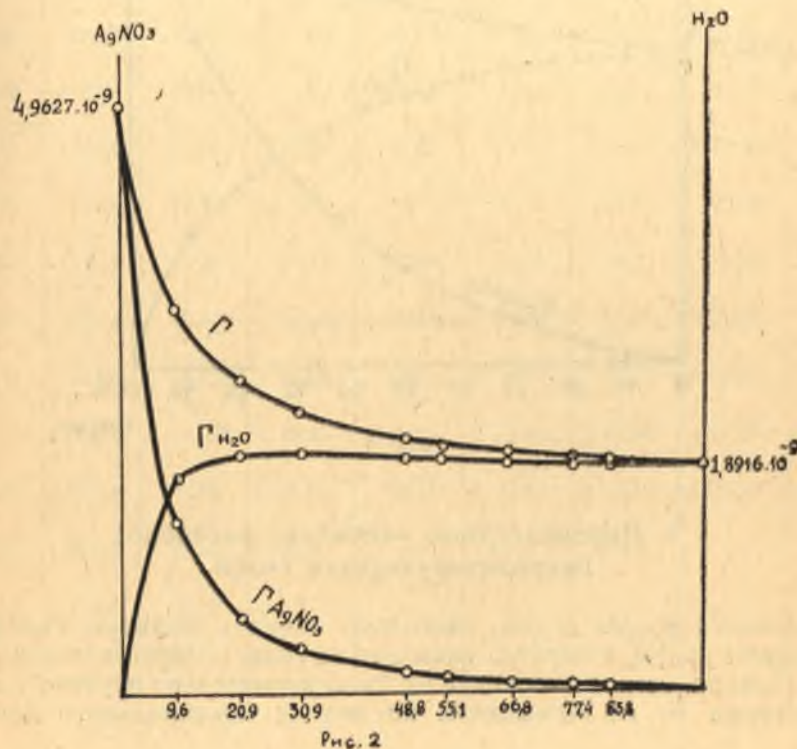
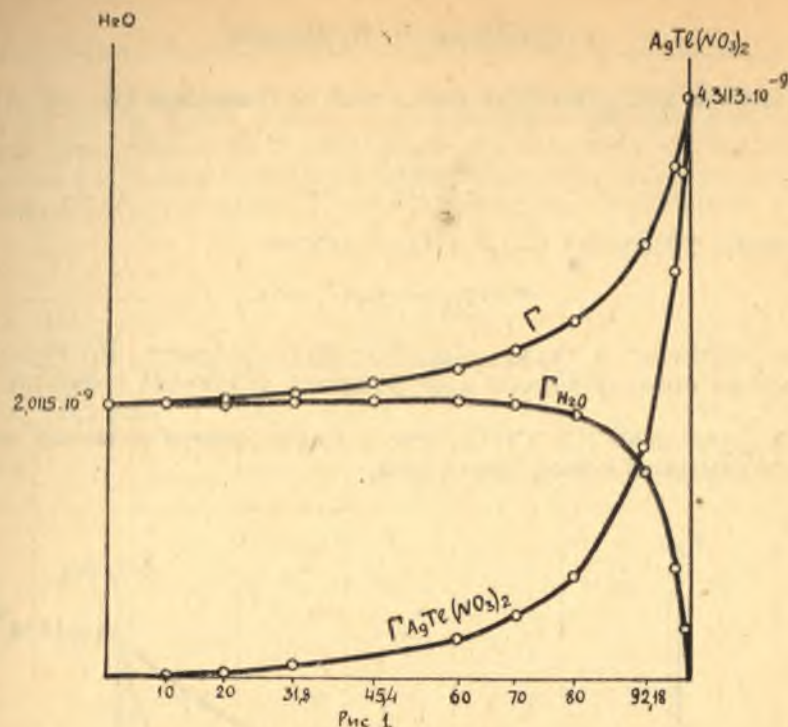
Это уравнение является другой формой уравнения состояния поверхностного слоя раствора.

Уравнения же (12)

$$\gamma_{10} \sigma_{10} = RT$$

$$\gamma_{20} \sigma_{20} = RT$$

являются уравнениями состояния поверхностного слоя индивидуальных веществ.



Исключая поверхностное натяжение в уравнении (3)

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}}$$

при помощи уравнений (12) и (17), получаем

$$\sigma = \sigma_{10}x + \sigma_{20}(1-x). \quad (18)$$

Это уравнение а также уравнение (3) показывают, что молекулярная мозаика поверхностного слоя раствора подчинена принципу аддитивности.

По уравнениям (12) и (17) легко подсчитывается величина поверхности, занимаемая одной молекулой.

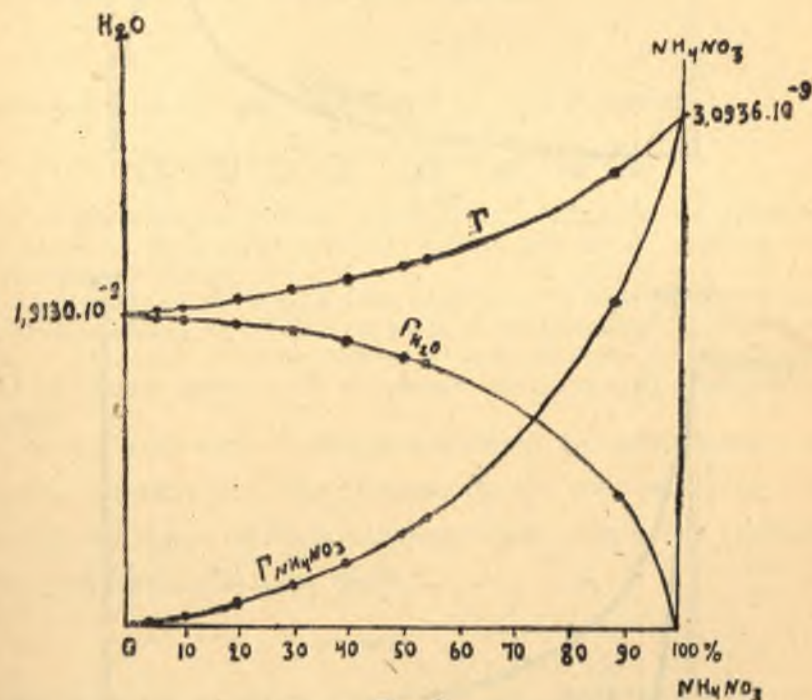


Рис. 3

### 7. Поверхностное натяжение растворов гидролизующихся солей

Исследуя вопрос о том, насколько хорошо растворы солей удовлетворяют ур. (3), я обратил внимание на соли, подвергающиеся гидролизу. Поверхностное натяжение их было внимательно изучено в нашей лаборатории Б. А. Манакиным по методу максимального давления

пузырьков. Результаты некоторых измерений приводятся здесь в таблицах № 37—39, а вся работа в этом направлении изложена в кандидатской диссертации Б. А. Манакина под названием „Поверхностное натяжение растворов гидролизующихся солей“. (Научная библиотека Одесского Государственного университета, диссертационный фонд.)

Таблица 37

K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> + вода при 30°			Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + вода при 30°			NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O + вода при 30°		
$d_{\text{соль}} = 2,74$ $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99567$			$d_{\text{соль}} = 2,71$			$d_{\text{соль}} = 1,64$		
% соли	γ опыти.	γ вычисл.	% соли	γ опытное	γ вычисл.	% соли	γ опытное	γ вычисл.
0,0	71,18	—	0,0	71,18	—	0,0	71,18	—
0,91	71,32	71,33	0,49	71,29	71,29	1,99	71,33	71,33
1,63	71,44	71,46	1,51	71,56	71,51	5,28	71,67	71,57
3,04	71,70	71,71	2,17	71,61	71,65	7,99	71,87	71,78
5,46	72,15	72,15	2,60	71,74	71,75	8,99	71,95	71,86
9,30	72,88	72,89	2,84	71,78	71,81	12,71	72,19	72,16
12,75	73,55	73,61	5,00	72,02	72,30	15,51	72,34	72,39
15,16	74,09	74,13	8,38	72,73	73,13	19,25	72,58	72,72
20,02	75,14	75,28	10,47	73,23	73,66	20,85	72,69	72,85
22,07	75,74	75,80	13,62	74,15	74,52	24,95	72,96	73,24
25,50	76,60	76,72	17,65	75,35	75,70	29,83	73,56	73,71
27,77	77,28	77,37	19,43	76,26	76,26	32,36	73,85	73,97
33,94	79,38	79,33	23,56	78,27	77,64	43,50	75,19	75,19
35,95	80,22	80,03	100,0	—	392,0	100,0	—	85, 5
38,43	81,08	80,93						
100,0	—	205						

Таблица 38

KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 12 H <sub>2</sub> O + вода при 40°			Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12 H <sub>2</sub> O + вода при 30°			KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> · 4 H <sub>2</sub> O + вода при 30°		
$d_{\text{соли}} = 1,75$ $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99224$			$d_{\text{соли}} = 1,52$ $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99567$			$d_{\text{соли}} = 1,790$ $d_{\text{H}_2\text{O}} = 0,99567$		
% соли	$\gamma$ опытн.	$\gamma$ вычисл.	% соли	$\gamma$ опытн.	$\gamma$ вычисл.	% соли	$\gamma$ опытн.	$\gamma$ вычисл.
0, 0	69,56	—	0,0	71,18	—	0,0	71,18	—
1, 2	69,64	69,65	1,31	71,26	71,28	0,97	71,30	71,29
3,18	69,84	69,79	3,64	71,41	71,48	3,70	71,74	71,62
5,18	70,00	69,95	5,69	71,52	71,65	7,25	72,20	72,06
7,31	70,14	70,11	8,24	71,78	71,86	12,55	72,84	72,75
10,09	70,34	70,33	13,05	72,18	72,28	19,36	73,70	73,72
11,67	70,46	70,46	16,62	72,67	72,62	24,52	74,35	74,51
13,25	70,56	70,59	20,32	73,23	72,97	28,23	74,89	75,13
16,34	70,79	70,82	25,17	73,82	73,45	34,75	76,05	76,28
19,33	71,10	71,12	29,77	74,10	73,94	42,06	77,89	77,72
100	—	85, 2	34,83	74,46	74,49	47,19	79,18	78,83
			100,0	—	85,92	50,05	79,60	79,50
						53,31	79,81	80, 3
						100,0	—	100, 6

Таблица 39

HCOONa + вода при 30°			CH <sub>3</sub> COONa + вода при 30°		C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COONa + вода при 30°		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COONa + вода при 30°	
% соли	$\gamma$ опытн.	$\gamma$ вычисл.	% соли	$\gamma$ опытн.	% соли	$\gamma$ опытн.	% соли	$\gamma$ опытн.
0, 0	71,18	—	0, 0	71,18	0, 0	71,18	0,0	71,18
0, 5	71,27	71,27	0,87	71,22	1,18	71,01	1,73	70,48
1, 0	71,38	71,37	3,53	71,40	1,80	70,93	4,28	69,42
2, 0	71,56	71,56	6,38	71,63	2,36	70,87	6,58	68,37
2,45	71,66	71,65	11, 0	72,03	3,84	70,70	10,22	66,13
2,50	71,69	71,66	13,94	72,15	5,38	70,57	16,10	62,00
4,86	72,13	72,11	17,85	72,18	8,50	69,82	20,92	58,53
9,72	73,10	73,11	20,13	72,07	10,20	69,54	24,32	55,98
15,00	74,36	74,35	22,88	71,80	13,70	68,28	26,25	54,62
25,00	76,90	76,88	29,19	70,87	15,94	67,62	30,94	51,80
30,00	78,24	78,32	36,11	69,66	19,60	66,25	34,42	49,60
40,00	81,47	81,72	41,00	68,50	23,75	64,36	36,48	48,80
100,0	—	143, 0	45,80	67, 3	29,69	61,76	39,18	47,70

Из таблиц 37 и 38 видно, что помещенные в них соли довольно хорошо удовлетворяют уравнению  $\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}}$ .

Таблица же 39 обнаруживает, что только муравьинокислый натрий подчиняется уравнению 3. Уксуснокислый натрий проходит через легкий максимум; пропионовоокислый и маслянокислый натрий дают понижение поверхностного натяжения по мере роста концентрации раствора и обнаруживают резкое расхождение между  $\gamma$  опытным и  $\gamma$ -вычисленным. Такое же поведение проявляет непомятый в таблицах уксуснокислый свинец.

Интересно выявить источник указанных расхождений. Продуктом гидролиза веществ, стоящих в таблице 39, являются кислоты, сильно понижающие поверхностное натяжение воды. Этот факт в связи с высокой степенью гидролитической диссоциации наводит на мысль, что рассматриваемые растворы являются не двухкомпонентными, а трехкомпонентными. Раствор маслянокислого натрия, согласно этому взгляду, строится из воды, едкого натрия и масляной кислоты. Поэтому свойства этого раствора не могут быть выражены уравнением

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}}$$

характеризующим двухкомпонентную систему, а описываются уравнением другой формы.

В направлении такой постановки вопроса в нашей лаборатории сейчас ведутся исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Найдено, что поверхностное натяжение водных растворов солей во всей области концентраций подчинено закону

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}} \quad (3)$$

В этом уравнении  $x$  есть молярная дробь, учитывающая ассоциацию чистых компонентов.

2. Уравнение поверхностного натяжения растворов использовано для определения поверхностного натяжения твердых индивидуальных солей, что является новым методом.

3. Для характеристики поверхностного натяжения и поверхностной адсорбции растворов применено полное уравнение Гиббса, в результате чего выяснилось, что и вода, и соль положительно адсорбированы.

4. Установлен новый тип адсорбционной изотермы, выпуклой к оси концентраций.

5. Даны уравнения для расчета величины адсорбции компонентов раствора по величинам поверхностного натяжения (ур. 8), и вычерчены кривые парциальной и общей адсорбции.

6. Предложено уравнение состояния поверхностного слоя индивидуальных веществ и растворов (ур. 10, 16).

7. Дано уравнение поверхностного натяжения для трехкомпонентной и многокомпонентной системы (ур. 5).

8. Некоторые гидролизующие соли не удовлетворяют уравнению (3), вероятно, вследствие того, что их растворы представляют не двухкомпонентные системы, а трехкомпонентные.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов П. Н. Журнал физической химии **3**: 448 (1932); **4**: 883 (1933). Acta physico-chimica URSS, **3**, 756 (1935).
2. Ребиндер П. Zeitschrift für physikalische Chemie **121**, 103 (1926).
3. H. Freundlich. Kapillarchemie, 54 (1909).
4. Traube. Lieb. Ann. **265**, 27 (1891).
5. Э. К. Райдл. Химия поверхностных явлений, 58—63 (1936).

Профессор П. Н. ПАВЛОВ

### ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНАЯ АДСОРБЦИЯ РАСТВОРОВ

#### 1. Введение

В первой статье <sup>1)</sup> описан метод, примененный при изучении водных растворов солей. Этот метод в настоящей статье применен к изучению водных и неводных бинарных смесей органических веществ, в частности водных растворов спиртов и кислот. Основой метода является сочетание термодинамики идеального газа с предложенным мною распространением закона Авогадро на конденсированные системы. Так было получено уравнение:

$$\frac{d\gamma}{dx} = \frac{\Gamma_2 RT}{1-x} - \frac{\Gamma_1 RT}{x} \quad (1)$$

в котором  $\gamma$  есть поверхностное натяжение,  $\Gamma_1$  есть плотность адсорбции первого компонента,  $\Gamma_2$  есть плотность адсорбции второго компонента;

$$x = \frac{\omega_1 n_1}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2} \quad \text{и} \quad 1-x = \frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2}$$

$\omega_1$  есть коэффициент превращения первого чистого компонента,  $\omega_2$  есть коэффициент превращения второго чистого компонента.

Если  $\frac{\omega_1}{\omega_2}$  близко к 1, то вместо вышенаписанного выражения для  $x$  можно брать  $x = \frac{n}{n_1 + n_2}$ . Буква  $d$  в дальнейшем обозначает плотность жидкости. Величины  $\gamma$  и  $d$ , источник которых не указан, брались из таблиц Ландольт-Борнштейна и из Технической Энциклопедии.

#### 2. Смеси органических жидкостей

В этой главе собраны жидкие смеси, поверхностное натяжение которых подчинено закону

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}}, \quad (2)$$

которому удовлетворяют и водные растворы минеральных солей. Здесь  $\gamma$  есть поверхностное натяжение раствора,  $\gamma_{10}$  есть поверхностное натяжение чистого первого компонента,  $\gamma_{20}$  есть поверхностное натяжение чистого второго компонента. По этому уравнению поверхностное натяжение растворов рассчитано во всей области концентраций от  $x=0$  до  $x=1$ . Степень точности уравнения 2 видна из нижеследующих таблиц 1—14, в которых сопоставлены величины  $\gamma$  опытные и  $\gamma$  вычисленные. Плотности адсорбции  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  первого и второго компонента, приведенные в тех же таблицах, вычислены по уравнениям:

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10} RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \frac{\gamma^2(1-x)}{\gamma_{20} RT} \quad (3)$$

Эти уравнения, как выяснено в первой статье для растворов солей, получаются из уравнений (1) и (2). При расчетах принято  $R=8,315 \cdot 10^7$  эрг/град., а для  $\gamma$  принята величина  $\gamma$ , вычисленная из 2/ур. В тех же таблицах приводятся плотности адсорбции чистых компонентов  $\Gamma_{10}$  и  $\Gamma_{20}$ , вычисленные по уравнениям:

$$\Gamma_{10} = \frac{\gamma_{10}}{RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_{20} = \frac{\gamma_{20}}{RT} \quad (4)$$

Эти уравнения получены из уравнений (3) при условиях  $x=0$  и  $x=1$ . В таблицах обработан материал, содержащийся в работах Герцена <sup>2)</sup> и Ватмуг <sup>3)</sup>. Так как Ватмуг дал величину поверхностного натяжения не в  $\frac{\text{дин.}}{\text{см.}}$ , а в  $\frac{\text{миллиграмм}}{\text{миллиметр}}$ , то числа этого автора использовались по уравнениям:

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10} RT} \cdot 9,814 \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \frac{\gamma^2(1-x)}{\gamma_{20} RT} \cdot 9,814.$$

При каждой таблице поставлено имя автора, из работы которого взят опытный материал.

Таблица 1

## Бензол + этилацетат

$$M_{\text{бензол}} = 78,0 \text{ при } 20^\circ \text{ Герцен } d_{\text{бензол}} = 0,8783 \quad \text{и} \quad \frac{\omega_{\text{бензол}}}{\omega_{\text{этилацетат}}} = 1,9570518$$

$$M_{\text{этилацетат}} = 88,0 \quad T = 293,2 \quad d_{\text{этилацетат}} = 0,8976$$

% этилацетата	% бензола	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	Этилацетат $\Gamma$	Бензол $\Gamma$
0,00	100,0	28,05	—	0,0	1,1506.10 <sup>-9</sup>
10,11	89,89	27,51	27,441	1,3360.10 <sup>-10</sup>	9,9197.10 <sup>-10</sup>
20,90	79,10	26,75	26,817	2,6439.10 <sup>-10</sup>	8,3559.10 <sup>-10</sup>
39,96	60,04	25,64	25,775	4,6890.10 <sup>-10</sup>	5,8833.10 <sup>-10</sup>
60,33	39,67	24,51	24,738	6,5504.10 <sup>-10</sup>	3,5968.10 <sup>-10</sup>
80,40	19,60	23,74	23,788	8,1069.10 <sup>-10</sup>	1,6504.10 <sup>-10</sup>
88,40	11,60	23,50	23,426	8,6601.10 <sup>-10</sup>	9,4903.10 <sup>-11</sup>
100,0	0,0	22,92	—	9,4013.10 <sup>-10</sup>	0,0

Таблица 2

## Этилацетат + нитробензол

$$M_{\text{этилацетат}} = 88,0 \text{ при } 20^\circ \text{ Герцен } d_{\text{этилацетат}} = 0,8976 \quad \text{и} \quad \frac{\omega_{\text{нитробензол}}}{\omega_{\text{этилацетат}}} = 0,0180952$$

$$M_{\text{нитробензол}} = 123,0 \quad T = 293,2 \quad d_{\text{нитробензол}} = 1,2034$$

% этилацетата	% нитробензола	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ этилацетат	$\Gamma$ нитробензол
0,0	100,0	41,75	—	0,0	1,7125.10 <sup>-9</sup>
15,0	85,0	35,37	36,055	4,4608.10 <sup>-10</sup>	1,0328.10 <sup>-9</sup>
29,24	70,76	31,48	32,257	6,6529.10 <sup>-10</sup>	6,5781.10 <sup>-10</sup>
36,57	63,43	30,29	30,701	7,3698.10 <sup>-10</sup>	5,2229.10 <sup>-10</sup>
55,55	44,45	27,35	27,522	8,5074.10 <sup>-10</sup>	2,7814.10 <sup>-10</sup>
79,89	20,02	24,61	24,624	9,1620.10 <sup>-10</sup>	9,3809.10 <sup>-11</sup>
92,02	7,98	23,97	23,516	9,3157.10 <sup>-10</sup>	3,3008.10 <sup>-11</sup>
100,0	0,0	22,87	—	9,3808.10 <sup>-10</sup>	0,0

Таблица 3

## Толуол + диметиланилин

$$M_{\text{толуол}} = 92,0 \text{ при } 20^\circ \text{ Герцен } d_{\text{толуол}} = 0,8654 \quad \text{и} \quad \frac{\omega_{\text{диметиланилин}}}{\omega_{\text{толуол}}} = 0,0758475$$

$$M_{\text{диметиланилин}} = 121,0 \quad T = 293,2 \quad d_{\text{диметиланилин}} = 0,9558$$

% толуола	% диметиланилина	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	Толуол $\Gamma$	Диметиланилин $\Gamma$
0,0	100,0	35,28	—	0,0	1,4471.10 <sup>-9</sup>
12,95	87,05	33,70	33,97	2,4106.10 <sup>-10</sup>	1,1523.10 <sup>-9</sup>
20,86	79,14	32,75	33,282	3,6862.10 <sup>-10</sup>	9,9452.10 <sup>-10</sup>
39,81	60,19	31,01	31,632	6,2516.10 <sup>-10</sup>	6,7234.10 <sup>-10</sup>
59,53	40,47	29,74	30,177	8,3440.10 <sup>-10</sup>	4,0339.10 <sup>-10</sup>
79,24	20,76	28,65	28,899	9,9922.10 <sup>-10</sup>	1,8616.10 <sup>-10</sup>
86,12	13,88	28,35	28,488	1,0484.10 <sup>-9</sup>	1,2016.10 <sup>-10</sup>
100,0	0,0	27,71	—	1,1366.10 <sup>-10</sup>	0,0

Таблица 4

## Диметиланилин + этилацетат

$$M_{\text{диметиланилин}} = 121,0 \text{ при } 20^\circ \text{ Герцен } d_{\text{диметиланилин}} = 0,9558 \lg \frac{\omega_{\text{этилацетат}}}{\omega_{\text{диметиланилин}}} = 1,8889815$$

$$M_{\text{этилацетат}} = 88,0 \quad T = 293,2 \quad d_{\text{этилацетат}} = 0,8976$$

% метиланилина	% этилацетата	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ диметиланилин	$\Gamma$ этилацетат
0,0	100,0	22,87	—	0,0	$9,3808 \cdot 10^{-10}$
9,36	90,64	23,58	23,604	$5,7265 \cdot 10^{-11}$	$9,1092 \cdot 10^{-10}$
18,43	81,57	24,51	24,371	$1,2087 \cdot 10^{-10}$	$8,7876 \cdot 10^{-10}$
39,89	60,11	25,96	26,441	$3,1207 \cdot 10^{-10}$	$7,7248 \cdot 10^{-10}$
59,08	41,92	27,72	28,601	$5,4173 \cdot 10^{-10}$	$6,3141 \cdot 10^{-10}$
77,32	22,68	30,35	31,237	$8,6446 \cdot 10^{-10}$	$4,1683 \cdot 10^{-10}$
90,07	9,93	32,83	33,377	$1,1591 \cdot 10^{-9}$	$2,0992 \cdot 10^{-10}$
100,0	0,0	35,28	—	$1,4471 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 5

## Анилин + ортотолуидин

$$M_{\text{анилин}} = 93,0 \text{ при } 54^\circ \text{ Герцен } d_{\text{анилин}} = 0,9916 \lg \frac{\omega_{\text{ортотолуидин}}}{\omega_{\text{анилин}}} = 0,0704657$$

$$M_{\text{ортотолуидин}} = 107,0 \quad T = 327,2 \quad d_{\text{ортотолуидин}} = 0,9700$$

% анилина	% ортотолуидина	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	Анилин $\Gamma$	Ортотолуидин $\Gamma$
0,0	100,0	34,57	—	0,0	$1,2706 \cdot 10^{-9}$
16,33	83,77	34,72	34,966	$1,9346 \cdot 10^{-10}$	$1,0917 \cdot 10^{-9}$
39,91	60,09	35,45	35,560	$4,9206 \cdot 10^{-10}$	$8,1498 \cdot 10^{-10}$
60,53	39,47	36,02	36,102	$7,7210 \cdot 10^{-10}$	$5,5426 \cdot 10^{-10}$
82,89	17,11	36,56	36,713	$1,0997 \cdot 10^{-9}$	$2,4971 \cdot 10^{-10}$
91,17	8,83	36,92	36,994	$1,2532 \cdot 10^{-9}$	$1,0651 \cdot 10^{-10}$
100,0	0,0	37,20	—	$1,3673 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 6

## Нитробензол + толуол

$$M_{\text{нитробензол}} = 123,0 \text{ при } 55^\circ \text{ Герцен } d_{\text{нитробензол}} = 1,1691 \lg \frac{\omega_{\text{толуол}}}{\omega_{\text{нитробензол}}} = 0,0210894$$

$$M_{\text{толуол}} = 92,0 \quad T = 328,2 \quad d_{\text{толуол}} = 0,8330$$

% нитробензола	% толуола	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ нитробензол	$\Gamma$ толуол
0,0	100,0	22,63	—	0,0	$8,2925 \cdot 10^{-10}$
16,92	83,08	23,81	23,782	$7,1697 \cdot 10^{-11}$	$7,9976 \cdot 10^{-10}$
31,62	68,38	24,87	24,997	$1,5492 \cdot 10^{-10}$	$7,6108 \cdot 10^{-10}$
57,61	42,39	27,54	27,870	$3,3228 \cdot 10^{-10}$	$6,3900 \cdot 10^{-10}$
71,48	28,52	29,63	29,974	$5,7613 \cdot 10^{-10}$	$5,2221 \cdot 10^{-10}$
91,70	8,30	34,32	34,242	$1,0408 \cdot 10^{-9}$	$2,1400 \cdot 10^{-10}$
100,0	0,0	36,63	—	$6,3423 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 7

## Диметилортотолуидин + бензол

$$M_{\text{диметилортотолуидин}} = 135,0 \text{ при } 54,6^\circ \text{ Герцен } d_{\text{диметилортотолуидин}} = 0,8992 \lg \frac{\omega_{\text{бензол}}}{\omega_{\text{диметилортотолуидин}}} = 1,7899441$$

$$M_{\text{бензол}} = 78,0 \quad T = 327,8 \quad d_{\text{бензол}} = 0,8427$$

% диметилортотолуидина	% бензола	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	Диметилортотолуидин $\Gamma$	Бензол $\Gamma$
0,0	100,0	22,47	—	0,0	$8,2439 \cdot 10^{-10}$
11,50	88,50	22,69	22,885	$7,7315 \cdot 10^{-11}$	$7,6231 \cdot 10^{-10}$
23,36	76,64	23,31	23,337	$1,6454 \cdot 10^{-10}$	$6,9164 \cdot 10^{-10}$
44,07	55,93	24,33	24,187	$3,3793 \cdot 10^{-10}$	$5,4947 \cdot 10^{-10}$
63,19	36,81	25,07	25,052	$5,2632 \cdot 10^{-10}$	$3,9282 \cdot 10^{-10}$
76,99	23,01	25,54	25,731	$6,8264 \cdot 10^{-10}$	$2,6140 \cdot 10^{-10}$
89,56	10,44	26,00	26,394	$8,4252 \cdot 10^{-10}$	$1,2583 \cdot 10^{-10}$
100,0	0,0	26,98	—	$9,8985 \cdot 10^{-10}$	0,0

Таблица 8

## Диметилортолуидин + толуол

$$M_{\text{диметилортолуидин}} = 135,0 \text{ при } 54,6^\circ \text{ Герцен } d_{\text{диметилортолуидин}} = 0,8989 \quad \lg \frac{\omega_{\text{толуол}}}{\omega_{\text{диметилортолуидин}}} = 1,8659993$$

$$M_{\text{толуол}} = 92,0 \quad T = 327,8 \quad d_{\text{толуол}} = 0,8340$$

% диметилортолуидина	% толуола	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ диметилортолуидин	$\Gamma$ толуол
0,0	100,0	22,71	—	0,0	$8,3319 \cdot 10^{-10}$
9,12	90,88	23,06	23,02	$6,1380 \cdot 10^{-11}$	$7,8320 \cdot 10^{-10}$
28,44	71,56	23,70	23,721	$2,0614 \cdot 10^{-10}$	$6,6416 \cdot 10^{-10}$
53,30	46,70	24,53	24,722	$4,2746 \cdot 10^{-10}$	$4,7958 \cdot 10^{-10}$
60,12	39,88	25,04	25,021	$4,9644 \cdot 10^{-10}$	$4,2157 \cdot 10^{-10}$
85,94	14,06	26,19	26,240	$7,9597 \cdot 10^{-10}$	$1,6675 \cdot 10^{-10}$
100,0	0,0	26,98	—	$9,8985 \cdot 10^{-10}$	0,0

## Бензол + нитробензол

Таблица 9

$$M_{\text{бензол}} = 78,0 \text{ при } 55^\circ \text{ Герцен } d_{\text{бензол}} = 0,8423 \quad \lg \frac{\omega_{\text{нитробензол}}}{\omega_{\text{бензол}}} = 0,0554999$$

$$M_{\text{нитробензол}} = 123,0 \quad T = 328,2 \quad d_{\text{нитробензол}} = 1,1689$$

% бензола	% нитробензола	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ бензол	$\Gamma$ нитробензол
0,0	100,0	37,42	—	0,0	$1,3712 \cdot 10^{-9}$
7,59	92,41	35,04	35,072	$2,0388 \cdot 10^{-10}$	$1,0813 \cdot 10^{-9}$
11,85	88,15	33,52	33,930	$2,9321 \cdot 10^{-10}$	$9,5009 \cdot 10^{-10}$
35,46	64,54	28,28	29,165	$5,9611 \cdot 10^{-10}$	$4,7260 \cdot 10^{-10}$
52,27	47,73	26,76	26,832	$7,0342 \cdot 10^{-10}$	$2,7979 \cdot 10^{-10}$
71,77	28,23	24,60	24,785	$7,7536 \cdot 10^{-10}$	$1,3285 \cdot 10^{-10}$
89,01	10,99	23,45	23,370	$8,1284 \cdot 10^{-10}$	$4,3715 \cdot 10^{-11}$
100,0	0,0	22,62	—	$8,2888 \cdot 10^{-10}$	0,0

Ватмуг выражает состав своих растворов молярной дробью  $u = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ . Так как у него всегда  $n_1 + n_2 = 1$ , то  $n_1 = u$  и  $n_2 = 1 - u$ . Поэтому связь между нашей молярной дробью  $x$  и  $u$  Ватмуга дается уравнениями

$$x = \frac{n_1}{n_1 + \frac{\omega_2}{\omega_1} n_2} = \frac{u}{u + \frac{\omega_2}{\omega_1} (1 - u)}$$

$$1 - x = \frac{\frac{\omega_2}{\omega_1} n_2}{n_1 + \frac{\omega_2}{\omega_1} n_2} = \frac{\frac{\omega_2}{\omega_1} (1 - u)}{u + \frac{\omega_2}{\omega_1} (1 - u)}$$

которые использованы для расчета величины поверхностного натяжения по уравнению (2). Поверхностное натяжение измерено в  $\frac{\text{миллиграмм}}{\text{миллиметр}}$ .

## Ацетон + бензол

Таблица 10

$$M_{\text{ацетон}} = 58,05 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{ацетон}} = 0,7910$$

$$M_{\text{бензол}} = 88,05 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{бензол}} = 0,8970 \quad \lg \frac{\omega_{\text{бензол}}}{\omega_{\text{ацетон}}} = 0,0827583$$

$u$ ацетон	$1-u$ бензол	$\gamma$ опытное миллиграмм/миллиметр	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ ацетон	$\Gamma$ бензол
0,0	1,0	2,894	—	0,0	$1,1730 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,776	2,7889	$2,2759 \cdot 10^{-10}$	$9,0279 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,677	2,6842	$4,3735 \cdot 10^{-10}$	$6,5058 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,618	2,6319	$5,3560 \cdot 10^{-10}$	$5,3115 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,560	2,5798	$6,2946 \cdot 10^{-10}$	$4,1615 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,465	2,4757	$8,0409 \cdot 10^{-10}$	$1,9935 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,372	—	$9,6141 \cdot 10^{-10}$	0,0



Таблица 11

## Толуол + бензол

$$M_{\text{толуол}} = 92,06 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{толуол}} = 0,855$$

$$M_{\text{бензол}} = 78,05 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{бензол}} = 0,8790 \quad \lg \frac{\omega_{\text{бензол}}}{\omega_{\text{толуол}}} = 1,9216302$$

<i>u</i> толуол	1- <i>u</i> бензол	$\gamma$ опытное миллиграмм миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ толуол	$\Gamma$ бензол
0,0	1,0	2,894	—	0,0	$1,1730 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,880	2,8859	$2,7207 \cdot 10^{-10}$	$8,9761 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,875	2,8784	$5,2148 \cdot 10^{-10}$	$6,4517 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,869	2,8748	$6,3854 \cdot 10^{-10}$	$5,2666 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,867	2,8714	$7,5092 \cdot 10^{-10}$	$4,1291 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,863	2,8650	$9,6271 \cdot 10^{-10}$	$1,9851 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,859	—	$1,1588 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 12

## Хлороформ + бензол

$$M_{\text{хлороформ}} = 119,39 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{хлороформ}} = 1,4896$$

$$M_{\text{бензол}} = 78,05 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{бензол}} = 0,8790 \quad \lg \frac{\omega_{\text{бензол}}}{\omega_{\text{хлороформ}}} = 0,0444857$$

<i>u</i> хлороформ	1- <i>u</i> бензол	$\gamma$ опытное миллиграмм миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ хлороформ	$\Gamma$ бензол
0,0	1,0	2,894	—	0,0	$1,1730 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,857	2,8629	$2,2380 \cdot 10^{-10}$	$9,3659 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,811	2,8313	$4,4665 \cdot 10^{-10}$	$7,0094 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,795	2,8153	$5,5765 \cdot 10^{-10}$	$5,8343 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,778	2,7992	$6,6837 \cdot 10^{-10}$	$4,6618 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,759	2,7664	$8,8878 \cdot 10^{-10}$	$2,3247 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,733	—	$1,1077 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 13

## Хлороформ + ацетон

$$M_{\text{хлороформ}} = 119,39 \text{ при } 18,01^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{хлороформ}} = 1,4896$$

$$M_{\text{ацетон}} = 58,05 \quad T = 291,21 \quad d_{\text{ацетон}} = 0,7910 \quad \lg \frac{\omega_{\text{ацетон}}}{\omega_{\text{хлороформ}}} = 1,9617274$$

<i>u</i> хлороформ	1- <i>u</i> ацетон	$\gamma$ опытное миллиграмм миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ Хлороформ	$\Gamma$ Ацетон
0,0	1,0	2,376	—	0,0	$9,6299 \cdot 10^{-10}$
0,2	0,8	2,438	2,4445	$1,9006 \cdot 10^{-10}$	$8,0069 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,523	2,5144	$3,9502 \cdot 10^{-10}$	$6,2407 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,564	2,5499	$5,0334 \cdot 10^{-10}$	$5,3013 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,598	2,5857	$6,1569 \cdot 10^{-10}$	$4,3231 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,672	2,6586	$8,5294 \cdot 10^{-10}$	$2,2459 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,733	—	$1,1077 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 14

## Хлороформ + этиловый эфир

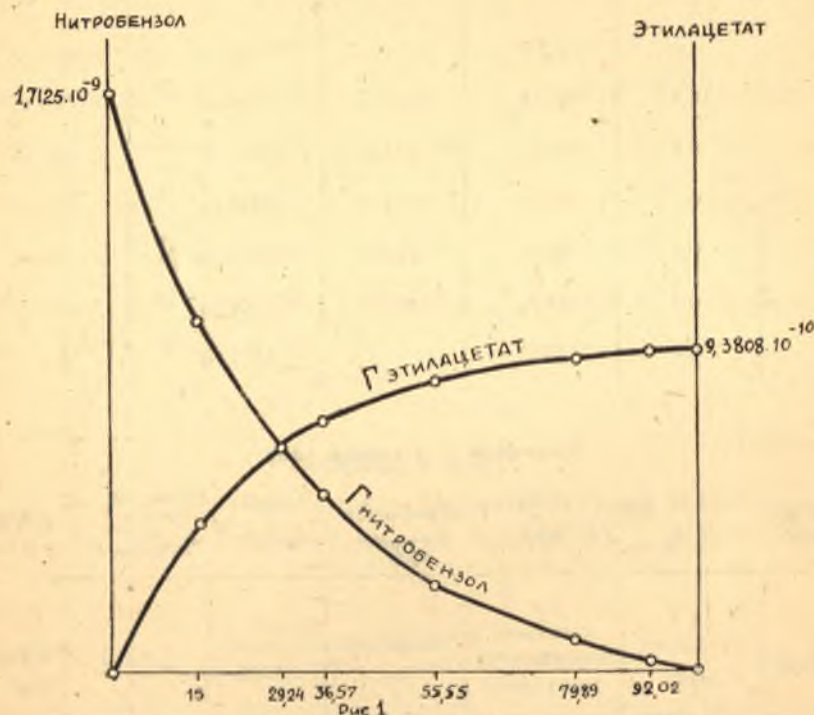
$$M_{\text{хлороформ}} = 119,39 \text{ при } 18,2^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{хлороформ}} = 1,4896$$

$$M_{\text{этиловый эфир}} = 74,08 \quad T = 291,4 \quad d_{\text{этиловый эфир}} = 0,7135 \quad \lg \frac{\omega_{\text{этиловый эфир}}}{\omega_{\text{хлороформ}}} = 0,1124087$$

<i>u</i> хлороформ	1- <i>u</i> этиловый эфир	$\gamma$ опытное миллиграмм миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ хлороформ	$\Gamma$ этиловый эфир
0,0	1,0	1,474	—	0,0	$7,0760 \cdot 10^{-10}$
0,2	0,8	1,854	1,8553	$8,2522 \cdot 10^{-11}$	$6,6893 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	1,988	1,9911	$1,9963 \cdot 10^{-10}$	$6,0683 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,083	2,0728	$2,7740 \cdot 10^{-10}$	$5,6216 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,182	2,1664	$3,7323 \cdot 10^{-10}$	$5,0424 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,394	2,4014	$6,4559 \cdot 10^{-10}$	$3,2708 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,733	—	$1,1070 \cdot 10^{-9}$	0,0

Изотермы адсорбции первого и второго компонента всех пар, помещенных в таблицах 1—14, выражаются кривыми одного и того же вида. Для образца мы даем на рис. 1 изотермы адсорбции этилацетата и нитробензола, вычерченные по данным таблицы 2. Изотерма адсорбции этилацетата дается кривой обычного вида, вогнутой к оси состава; изотерма адсорбции нитробензола представлена кривой нового типа, выпуклой к оси состава.

Кривые адсорбции всех органических веществ, описанных в этой главе, имеют такую же форму, как кривые адсорбции воды и солей,



описанные в первой статье. Напомним, что изотермы адсорбции воды вогнуты к оси состава, подобно кривой адсорбции этилацетата; изотерма же адсорбции солей выпукла к оси состава подобно кривой адсорбции нитробензола.

Обозрение и сопоставление материала этой главы и последующих глав вместе с материалом, касающимся изотерм адсорбции водных растворов солей, приводит к выводу, что форма кривой адсорбции зависит от относительной величины поверхностного натяжения компонентов смеси; компонент, который имеет меньшее поверхностное натяжение, имеет изотерму адсорбции, вогнутую к оси состава; компонент, который имеет большее поверхностное натяжение, имеет кривую адсорбции, выпуклую к оси состава.

### 3. Уравнение изотермы поверхностного натяжения растворов

Не у всех растворов связь между поверхностным натяжением  $\gamma$  и составом  $x$  выражается уравнением

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}}$$

Общее уравнение, которому подчинены жидкие смеси, имеет форму:

$$\frac{1}{\gamma^a} = \frac{x^b}{\gamma_{10}^a} + \frac{(1-x)^b}{\gamma_{20}^a} \quad (5)$$

В нем  $a$  и  $b$  суть постоянные параметры, не зависящие от  $x$ .

Согласно нашему опыту это общее уравнение изотермы распадается на две основные формы: для многих смесей, особенно имеющих максимум или минимум поверхностного натяжения,  $a=1$  и  $b$  есть число, близкое к единице, так что для этих растворов уравнение (5) принимает вид

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x^b}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^b}{\gamma_{20}} \quad (6)$$

Для смесей, не имеющих экстремных точек на кривой поверхностного натяжения—состав,  $b=1$  и  $a$  равняется целому числу, так что для этих растворов уравнение (5) принимает вид

$$\frac{1}{\gamma^a} = \frac{x}{\gamma_{10}^a} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^a} \quad (7)$$

В гомологическом ряду органических жидкостей по мере роста молекулярного веса величина  $a$  растет согласно ряду натуральных чисел. Уравнение (2), которому подчинены водные растворы солей и смеси органических жидкостей таблиц 1—14, является частным случаем уравнения (7) при  $a=1$ .

Если  $a=-1$ , то уравнение (7) превращается в уравнение

$$\gamma = \gamma_{10}x + \gamma_{20}(1-x) \quad (7_1)$$

Сопоставление уравнений (6) и (7) с термодинамическим уравнением (1) приводит к уравнениям для вычисления плотности поверхностной адсорбции  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ .

### 4. О законе адсорбции

1. Дифференцирование уравнения (7) дает

$$\frac{d\gamma}{dx} = \frac{\gamma^{a+1}}{a\gamma_{20}^a} - \frac{\gamma^{a+1}}{a\gamma_{10}^a} \quad (8)$$

Сравнивая это уравнение с уравнением (1), получаем

$$\frac{\Gamma_2 RT}{1-x} - \frac{\Gamma_1 RT}{x} = \frac{\gamma^{a+1}}{a\gamma_{20}^a} - \frac{\gamma^{a+1}}{a\gamma_{10}^a} \quad (9)$$

В виду симметричности этого уравнения я принимаю пропорциональность между соответственными членами левой и правой части уравнения. Принимая коэффициентом пропорциональности величину  $a$ , имеем

$$\frac{\Gamma_1 RT}{x} = \frac{\gamma^{a+1}}{\gamma_{10}^a} \quad \text{и} \quad \frac{\Gamma_2 RT}{1-x} = \frac{\gamma^{a+1}}{a \gamma_{20}^a} \quad (10)$$

откуда получается

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma^{a+1} x}{\gamma_{10}^a RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \frac{\gamma^{a+1} (1-x)}{\gamma_{20}^a RT} \quad (11)$$

Эта пара уравнений дает закон адсорбции компонентов раствора. По ним вычислялись величины  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , которые находятся в нижеприведенных таблицах. Уравнение (11) полезно написать в развернутой форме

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma^{a+1}}{\gamma_{10}^a RT} \frac{\omega_1 n_1}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2} = \frac{\gamma^{a+1}}{\gamma_{10}^a RT} \frac{\frac{\omega_1 n_1}{\omega_2 n_2}}{1 + \frac{\omega_1 n_1}{\omega_2 n_2}}$$

$$\Gamma_2 = \frac{\gamma^{a+1}}{\gamma_{20}^a RT} \frac{\omega_2 n_2}{\omega_1 n_1 + \omega_2 n_2} = \frac{\gamma^{a+1}}{\gamma_{20}^a RT} \frac{1}{1 + \frac{\omega_1 n_1}{\omega_2 n_2}} \quad (12)$$

Уравнения (11) и (12) дают также зависимость между величиной адсорбции и температурой, превращаясь при  $T = \text{константа}$  в изотермы адсорбции.

По внешней форме первое из уравнений (12) подобно уравнению Лангмюира, на логические дефекты которого мною были указаны в первой статье, посвященной адсорбции солей.

Из уравнений (10) при условиях  $x=1$  и  $x=0$  получаются уравнения для вычисления плотности адсорбции чистых компонентов  $\Gamma_{10}$  и  $\Gamma_{20}$

$$\Gamma_{10} = \frac{\gamma_{10}}{RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_{20} = \frac{\gamma_{20}}{RT} \quad (13)$$

Из уравнений (12) имеем

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{\gamma_{20}^a \omega_1 n_1}{\gamma_{10}^a \omega_2 n_2} \quad (14)$$

Из этого уравнения, также как и из предыдущих, видно, что адсорбция может быть только положительной, независимо от знака  $\frac{d\gamma}{dx}$ .

Источники ложного представления об отрицательной адсорбции были мною выявлены в статье об адсорбции солей.

Из уравнений (14) видно, при каких условиях

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &> \Gamma_2 \\ \Gamma_1 &= \Gamma_2 \\ \Gamma_1 &< \Gamma_2. \end{aligned}$$

2. Так как общее число молей  $\Gamma$ , адсорбированное одним квадратным сантиметром, равно сумме молей адсорбированных компонентов, то

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$$

или

$$\Gamma = \left( \frac{x}{\gamma_{10}^a} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^a} \right) \frac{\gamma^{a+1}}{RT} \quad (15)$$

В первой статье, посвященной растворам солей, мною было выведено уравнение

$$\gamma = \Gamma RT, \quad (16)$$

которое я считаю уравнением состояния поверхностного слоя, действительным для всех растворов.

Его можно представить еще в форме

$$\gamma \sigma = RT.$$

Здесь  $\sigma$  есть величина поверхности, занятая одним молею.

Из уравнений (15) и (16) получается уравнение (7), также из уравнений (7) и (15) получается уравнение (16). Таким образом оправдывается предположение о введении коэффициента пропорциональности  $a$  при выводе уравнений (9).

3. Для кривых поверхностное натяжение—состав с экстремными точками действительно уравнение (6).

Дифференцированием его получаем:

$$\frac{d\gamma}{dx} = \frac{b(1-x)^{b-1} \gamma^2}{\gamma_{20}} - \frac{b x^{b-1} \gamma^2}{\gamma_{10}} \quad (17)$$

В то время, как в уравнении (8)  $\frac{d\gamma}{dx}$  не может быть нулем, в уравнении (17)  $\frac{d\gamma}{dx}$  может равняться нулю. В экстремной точке осуществляется условие

$$\left( \frac{x}{1-x} \right)^{b-1} = \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{20}} \quad (18)$$

Сопоставляя уравнение (17) с уравнением (1), получаем

$$\frac{\Gamma_2 RT}{1-x} - \frac{\Gamma_1 RT}{x} = \frac{b(1-x)^{b-1} \gamma^2}{\gamma_{20}} - \frac{b x^{b-1} \gamma^2}{\gamma_{10}} \quad (19)$$

Предполагая пропорциональность между соответственными членами левой и правой части этого уравнения и принимая коэффициент пропорциональности равным  $\frac{1}{b}$ , получаем

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma^2 x^b}{\gamma_{10} RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_2 = \frac{\gamma^2 (1-x)^b}{\gamma_{20} RT} \quad (20)$$

Из этих уравнений, принимая  $x=1$  и  $x=0$ , имеем для чистых индивидуальных веществ  $\Gamma_{10} = \frac{\gamma_{10}}{RT}$  и  $\Gamma_{20} = \frac{\gamma_{20}}{RT}$ .

По этим уравнениям вычислены величины  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_{10}$  и  $\Gamma_{20}$ , помещенные в нижеследующих таблицах.

Так же как в предыдущем случае получаем

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = \Gamma = \frac{\gamma^2 x^b}{\gamma_{10} RT} + \frac{\gamma^2 (1-x)^b}{\gamma_{20} RT} \quad (21)$$

Сопоставляя же это уравнение с уравнением (6), получаем уравнение состояния поверхностного слоя раствора

$$\gamma = \Gamma RT \quad \text{или} \quad \gamma \sigma = RT.$$

### 5. Смеси органических жидкостей

В этой главе в таблицах 15—22 собраны вещества, поверхностное натяжение которых удовлетворяет уравнениям (6) и (7). При каждой таблице приводятся уравнения, по которым вычислялась величина  $\gamma$ ,  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ .

Таблица 15

#### Бензол + анилин

$$M_{\text{бензол}} = 78,0 \text{ при } 20^\circ \text{ Герцен } d_{\text{бензол}} = 0,8783 \\ M_{\text{анилин}} = 93,0 \quad T = 293,2 \quad d_{\text{анилин}} = 1,0208 \quad \lg \frac{\omega_{\text{анилин}}}{\omega_{\text{бензол}}} = 0,0110905$$

$$\Gamma_{\text{бензол}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10}^4 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma^4} = \frac{x}{\gamma_{10}^4} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^4} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{анилин}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20}^4 RT}$$

% бензола	% анилина	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ бензол	$\Gamma$ анилин
0,0	100,0	42,62	—	0,0	$1,7482 \cdot 10^{-9}$
11,41	88,59	38,27	38,113	$6,9376 \cdot 10^{-10}$	$8,6954 \cdot 10^{-10}$
33,35	66,65	34,12	33,589	$1,0417 \cdot 10^{-9}$	$3,3606 \cdot 10^{-10}$
88,60	11,40	28,66	28,648	$1,2319 \cdot 10^{-9}$	$2,5589 \cdot 10^{-10}$
100,0	0,0	28,05	—	$1,1506 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 16

#### Толуол + анилин

$$M_{\text{толуол}} = 92,0 \text{ при } 20^\circ \text{ Герцен } d_{\text{толуол}} = 0,8654 \\ M_{\text{анилин}} = 93,0 \quad T = 293,2 \quad d_{\text{анилин}} = 1,0208 \quad \lg \frac{\omega_{\text{анилин}}}{\omega_{\text{толуол}}} = 1,9329713$$

$$\Gamma_{\text{толуол}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10}^4 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma^4} = \frac{x}{\gamma_{10}^4} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^4} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{анилин}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20}^4 RT}$$

% толуола	% анилина	$\gamma$ опытное	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ толуол	$\Gamma$ анилин
0,0	100,0	42,64	—	0,0	$1,7490 \cdot 10^{-9}$
12,55	87,45	37,43	37,526	$7,4954 \cdot 10^{-10}$	$7,8971 \cdot 10^{-10}$
19,16	80,84	35,64	35,826	$8,9718 \cdot 10^{-10}$	$5,7235 \cdot 10^{-10}$
39,93	60,07	32,37	32,333	$1,0805 \cdot 10^{-9}$	$2,4577 \cdot 10^{-10}$
59,05	40,95	30,41	30,340	$1,1264 \cdot 10^{-9}$	$1,1811 \cdot 10^{-10}$
74,57	25,43	29,1	29,158	$1,1373 \cdot 10^{-9}$	$5,8645 \cdot 10^{-10}$
100,0	0,0	27,71	—	$1,1366 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 17

#### Этиловый эфир + бензол

$$M_{\text{эфир}} = 74,08 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{эфир}} = 0,7135 \\ M_{\text{бензол}} = 78,05 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{бензол}} = 0,8790 \quad \lg \frac{\omega_{\text{бензол}}}{\omega_{\text{эфир}}} = 1,9320770$$

$$\Gamma_{\text{эфир}} = \frac{\gamma^2 x^{1,02}}{\gamma_{10} RT} 9,814 \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{x^{1,02}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{1,02}}{\gamma_{20}} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{бензол}} = \frac{\gamma^2 (1-x)^{1,02}}{\gamma_{20} RT} 9,814$$

$u$ этиловый эфир	$1-u$ бензол	$\gamma$ опытное миллиграмм/миллиметр	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ этиловый эфир	$\Gamma$ бензол
0,0	1,0	2,894	—	0,0	$1,1730 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,543	2,5516	$3,3223 \cdot 10^{-10}$	$7,0195 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,282	2,2778	$5,1957 \cdot 10^{-10}$	$4,0367 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,172	2,1640	$5,7941 \cdot 10^{-10}$	$2,9763 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,067	2,0624	$6,2395 \cdot 10^{-10}$	$2,1199 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	1,899	1,8891	$6,8065 \cdot 10^{-10}$	$8,5033 \cdot 10^{-11}$
1,0	0,0	1,744	—	$7,0687 \cdot 10^{-10}$	0,0

Таблица 18

## Этиловый эфир + сероуглерод

$$M_{\text{эфир}} = 74,08 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{эфир}} = 0,7135 \quad \omega_{\text{сероуглерод}} = \bar{1},7637650$$

$$M_{\text{сероуглерод}} = 76,14 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{сероуглерод}} = 1,2634 \quad \lg \frac{\omega_{\text{сероуглерод}}}{\omega_{\text{эфир}}} = \bar{1},7637650$$

$$\Gamma_{\text{этиловый эфир}} = \frac{\gamma^2 x^{0,98}}{\gamma_{10} RT} 9,814 \quad \left| \frac{1}{\gamma} = \frac{x^{0,98}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{0,98}}{\gamma_{20}} \right| \quad \Gamma_{\text{сероуглерод}} = \frac{\gamma^2 (1-x)^{0,98}}{\gamma_{20} RT} 9,814$$

$u$ этиловый эфир	$1-u$ серо- углерод	$\gamma$ опытное миллиграмм миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ этиловый эфир	$\Gamma$ серо- углерод
0,0	0,0	3,224	—	0,0	$1,3067 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,535	2,5325	$4,2301 \cdot 10^{-10}$	$5,6763 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,187	2,1909	$6,0280 \cdot 10^{-10}$	$2,8519 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,114	2,0758	$6,3838 \cdot 10^{-10}$	$2,0299 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,046	1,9834	$6,6234 \cdot 10^{-10}$	$1,4155 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	1,868	1,8444	$6,9107 \cdot 10^{-10}$	$5,6479 \cdot 10^{-11}$
1,0	0,0	1,747	—	$7,0808 \cdot 10^{-10}$	0,0

Таблица 19

## Четыреххлористый углерод + уксусная кислота

$$M_{\text{CCl}_4} = 153,84 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{CCl}_4} = 1,5939 \quad \omega_{\text{укс. к.}} = \bar{1},7729432$$

$$M_{\text{укс. к.}} = 60,03 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{укс. к.}} = 1,0491 \quad \lg \frac{\omega_{\text{укс. к.}}}{\omega_{\text{CCl}_4}} = \bar{1},7729432$$

$$\Gamma_{\text{CCl}_4} = \frac{\gamma^2 x^{0,93}}{\gamma_{10} RT} 9,814 \quad \left| \frac{1}{\gamma} = \frac{x^{0,93}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{0,93}}{\gamma_{20}} \right| \quad \Gamma_{\text{укс. к.}} = \frac{\gamma^2 (1-x)^{0,93}}{\gamma_{20} RT} 9,814$$

$u$ четыре- хлористый углерод	$1-u$ уксусная кислота	$\gamma$ опытное миллиграмм миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ четыре- хлористый углерод	$\Gamma$ уксусная кислота
0,0	1,0	2,808	—	0,0	$1,1381 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,670	2,6586	$3,4205 \cdot 10^{-10}$	$7,3554 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,629	2,6227	$5,7037 \cdot 10^{-10}$	$4,9263 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,626 <small>мини- мум</small>	2,6190	$6,6697 \cdot 10^{-10}$	$3,9456 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,628	2,6219	$7,5598 \cdot 10^{-10}$	$3,0673 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,652	2,6445	$9,2166 \cdot 10^{-10}$	$1,5020 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,705	—	$1,0964 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 20

## Бензол + уксусная кислота

$$M_{\text{бензол}} = 78,05 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{бензол}} = 0,8790 \quad \omega_{\text{укс. к.}} = \bar{1},8091674$$

$$M_{\text{укс. к.}} = 60,03 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{укс. к.}} = 1,0491 \quad \lg \frac{\omega_{\text{укс. к.}}}{\omega_{\text{бензол}}} = \bar{1},8091674$$

$$\Gamma_{\text{бензол}} = \frac{\gamma^2 x^{0,95}}{\gamma_{10} RT} 9,814 \quad \left| \frac{1}{\gamma} = \frac{x^{0,95}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{0,95}}{\gamma_{20}} \right| \quad \Gamma_{\text{укс. к.}} = \frac{\gamma^2 (1-x)^{0,95}}{\gamma_{20} RT} 9,814$$

$u$ бензол	$1-u$ уксусная кислота	$\gamma$ опытное миллиграмм миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ бензол	$\Gamma$ уксусная кислота
0,0	1,0	2,800	—	0,0	$1,1349 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,752 <small>мини- мум</small>	2,7434	$3,1402 \cdot 10^{-10}$	$7,9793 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,753	2,750	$5,5710 \cdot 10^{-10}$	$5,5753 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,768	2,7617	$6,6596 \cdot 10^{-10}$	$4,5342 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,789	2,7775	$7,6939 \cdot 10^{-10}$	$3,5638 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,826	2,8207	$9,6688 \cdot 10^{-10}$	$1,7639 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,894	—	$1,1730 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 21

## Хлороформ + уксусная кислота

$$M_{\text{хлороформ}} = 119,39 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{хлороформ}} = 1,4896 \quad \omega_{\text{укс. к.}} = \bar{1},8536531$$

$$M_{\text{укс. к.}} = 60,03 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{укс. к.}} = 1,0491 \quad \lg \frac{\omega_{\text{укс. к.}}}{\omega_{\text{хлороформ}}} = \bar{1},8536531$$

$$\Gamma_{\text{хлороформ}} = \frac{\gamma^2 x^{0,95}}{\gamma_{10} RT} 9,814 \quad \left| \frac{1}{\gamma} = \frac{x^{0,95}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{0,95}}{\gamma_{20}} \right| \quad \Gamma_{\text{укс. к.}} = \frac{\gamma^2 (1-x)^{0,95}}{\gamma_{20} RT} 9,814$$

$u$ хлороформ	$1-u$ уксусная кислота	$\gamma$ опытное	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ хлороформ	$\Gamma$ уксусная кислота
0,0	1,0	2,800	—	0,0	$1,1349 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,698	2,7043	$3,0016 \cdot 10^{-10}$	$7,9593 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,662	2,6763	$5,3061 \cdot 10^{-10}$	$5,5415 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,667	2,6726	$6,3327 \cdot 10^{-10}$	$4,4994 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,670	2,6737	$7,3057 \cdot 10^{-10}$	$3,5314 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,695	2,6911	$9,1657 \cdot 10^{-10}$	$1,7449 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,740	—	$1,1106 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 22

## Хлороформ + четыреххлористый углерод

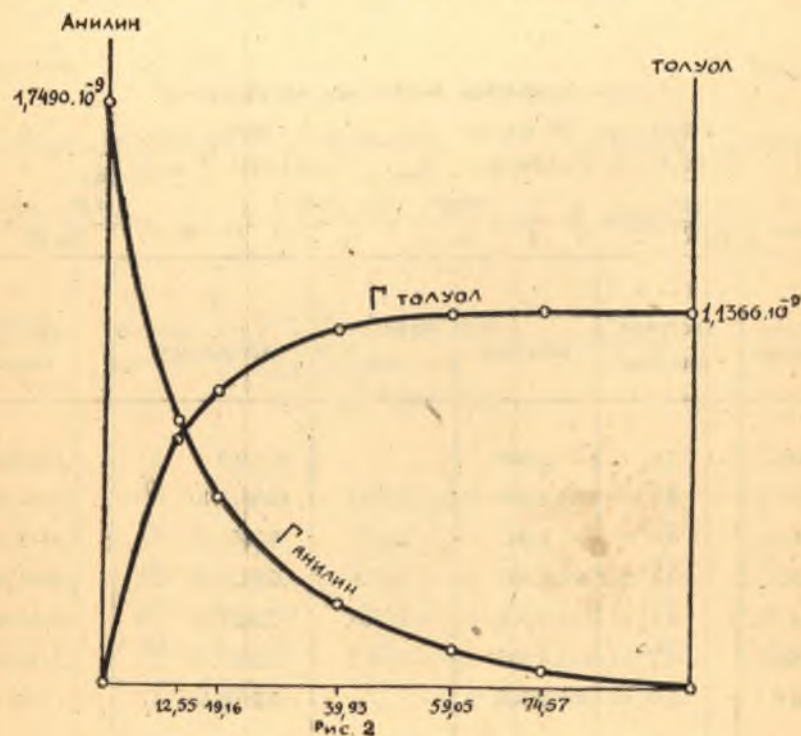
$$M_{\text{хлороформ}} = 119,39 \text{ при } 18^\circ \text{ Ватмуг } d_{\text{хлороформ}} = 1,4896 \quad \lg \frac{\omega_{\text{CCl}_4}}{\omega_{\text{хлороформ}}} = 0,0807099$$

$$M_{\text{CCl}_4} = 153,84 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{четырёххлор. углерод}} = 1,5939$$

$$\Gamma_{\text{хлороформ}} = \frac{\gamma^2 x^{0,989}}{\gamma_{10} RT} 9,814 \quad \left| \frac{1}{\gamma} = \frac{x^{0,989}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{0,989}}{\gamma_{20}} \right| \quad \Gamma_{\text{CCl}_4} = \frac{\gamma^2 (1-x)^{0,989}}{\gamma_{20} RT} 9,814$$

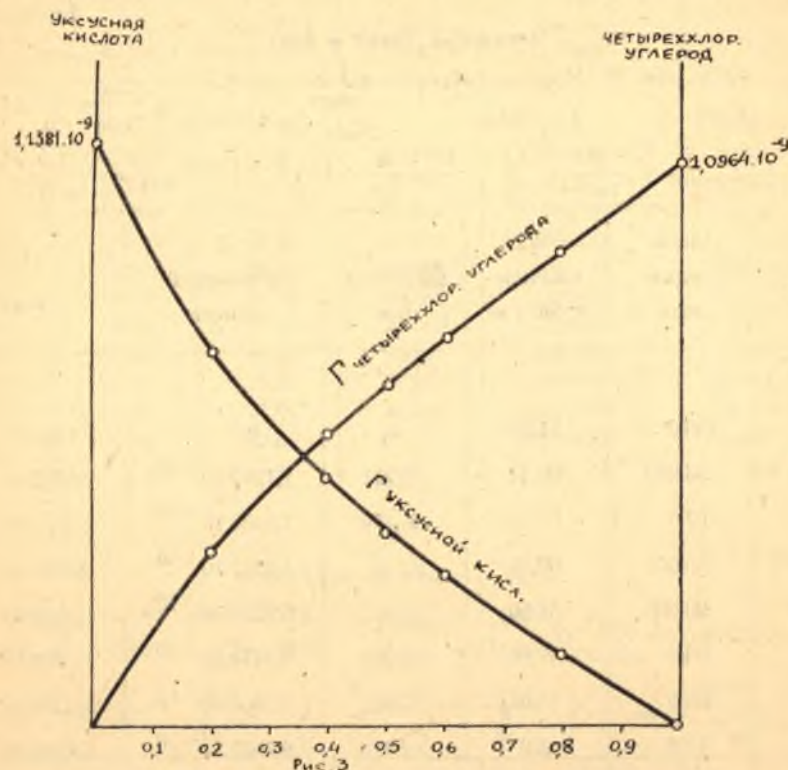
<i>x</i> хлороформ	1 — <i>x</i> четырёх- хлористый углерод	$\gamma$ опытное миллиметр	$\gamma$ вычислен- ное	$\Gamma$ хлороформ	$\Gamma$ четырёх- хлористый углерод
0,0	1,0	2,700	—	0,0	$1,0943 \cdot 10^{-9}$
0,2	0,8	2,693	2,6920	$1,8838 \cdot 10^{-10}$	$9,0274 \cdot 10^{-10}$
0,4	0,6	2,692	2,6923	$3,8744 \cdot 10^{-10}$	$7,0381 \cdot 10^{-10}$
0,5	0,5	2,692	2,6944	$4,9271 \cdot 10^{-10}$	$5,9937 \cdot 10^{-10}$
0,6	0,4	2,694	2,6977	$6,0257 \cdot 10^{-10}$	$4,9085 \cdot 10^{-10}$
0,8	0,2	2,709	2,7090	$8,3895 \cdot 10^{-10}$	$2,5906 \cdot 10^{-10}$
1,0	0,0	2,733	—	$1,1077 \cdot 10^{-9}$	0,0

Отчет о том, какую форму имеют кривые адсорбции веществ, описанных таблицами 15—22 и характеризующихся уравнениями (6) и (7), дают рисунки 2 и 3. Рисунок 2 относится к паре толуол+анилин,



описанной в таблице 16. Толуол, имеющий поверхностное натяжение меньше чем анилин, имеет кривую адсорбции, вогнутую к оси состава. Анилин имеет кривую адсорбции, выпуклую к оси состава. Таким образом кривые адсорбции имеют одинаковую форму независимо от того, подчинено ли поверхностное натяжение смеси более простому уравнению (2) или более сложному уравнению (6).

В этой же главе описаны пары веществ, у которых поверхностное натяжение проходит через минимум. Эту категорию смесей образуют



вещества с очень близкими по величине поверхностными натяжениями. Отчет об изотермах адсорбции этих веществ дает рис. 3.

Рисунок 3 составлен по данным таблицы 19, описывающей пару четыреххлористый углерод + уксусная кислота. Четыреххлористый углерод имеет поверхностное натяжение немного меньше, чем уксусная кислота.

Кривая адсорбции четыреххлористого углерода, согласно отмеченному выше правилу, вогнута к оси состава, кривая адсорбции уксусной кислоты выпукла к оси состава. Обе кривые адсорбции приближаются к прямым линиям. Еще более резко выражено приближение к прямолинейности у кривых адсорбции пары уксусная кислота + хлороформ, которые имеют совсем небольшое расхождение в величине поверхностного натяжения.

## 6. Водные растворы спиртов, ацетона и сахара

Для нахождения изотермы поверхностного натяжения спиртов были использованы опытные данные Траубе, Вайнштейна и Моргана. Все они приводят к одним и тем же уравнениям, приведенным в таблицах 23—25. Материал для тростникового сахара и ацетона обработан в таблицах 26 и 27.

## Метилловый спирт + вода

Таблица 23

$$M_{\text{метил. спирт}} = 32,03 \text{ при } 30^\circ \text{ Морган и Нейдле } d_{\text{метил. спирт}} = 0,7825 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{спирт}}} = 1,6454691$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 303,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,995673$$

$$\Gamma_{\text{спирт метилловый}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10}^2 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20}^2 RT}$$

Число грамм метилового спирта	Число грамм воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ метилловый спирт	$\Gamma$ вода
0,0	100,0	71,23	—	0,0	2,8253.10 <sup>-9</sup>
1,011	98,989	68,44	69,211	1,1202.10 <sup>-10</sup>	2,6332.10 <sup>-9</sup>
2,5	97,5	65,32	66,456	2,5436.10 <sup>-10</sup>	2,3816.10 <sup>-9</sup>
4,997	95,003	60,98	62,34	4,4437.10 <sup>-10</sup>	2,0283.10 <sup>-9</sup>
9,994	90,006	54,60	55,562	6,9798.10 <sup>-10</sup>	1,5059.10 <sup>-9</sup>
15,0	85,0	49,89	50,272	8,4474.10 <sup>-10</sup>	1,1492.10 <sup>-9</sup>
20,0	80,0	46,05	45,995	9,3064.10 <sup>-10</sup>	8,9373.10 <sup>-10</sup>
25,0	75,0	43,0	42,473	9,7932.10 <sup>-10</sup>	7,0536.10 <sup>-10</sup>
29,98	70,02	40,27	39,533	1,0047.10 <sup>-9</sup>	5,6338.10 <sup>-10</sup>
39,98	60,02	36,09	34,866	1,0166.10 <sup>-9</sup>	3,6640.10 <sup>-10</sup>
50,0	50,0	32,92	31,337	1,0024.10 <sup>-9</sup>	3,4065.10 <sup>-10</sup>
60,0	40,0	30,38	28,585	9,7740.10 <sup>-10</sup>	1,5644.10 <sup>-10</sup>
70,0	30,0	28,15	26,382	9,4907.10 <sup>-10</sup>	9,7653.10 <sup>-11</sup>
80,03	19,97	26,03	24,924	9,4666.10 <sup>-10</sup>	5,6713.10 <sup>-11</sup>
90,01	9,99	23,90	23,044	8,9032.10 <sup>-10</sup>	2,3724.10 <sup>-11</sup>
100,0	0,00	21,76	—	8,6311.10 <sup>-10</sup>	0,0

## Этиловый спирт + вода

Таблица 24

$$M_{\text{этилов. спирт}} = 46,05 \text{ при } 30^\circ \text{ Морган и Нейдле } d_{\text{этилов. спирт}} = 0,7810 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{спирт}}} = 1,4869631$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 303,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,995673$$

$$\Gamma_{\text{этиловый спирт}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10}^2 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20}^2 RT}$$

Число грамм этилового спирта	Число грамм воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ этиловый спирт	$\Gamma$ вода
0,0	100,0	71,23	—	0,0	2,8253.10 <sup>-9</sup>
0,979	99,021	66,08	67,169	3,2459.10 <sup>-10</sup>	2,3397.10 <sup>-9</sup>
2,143	97,857	61,56	63,162	5,8891.10 <sup>-10</sup>	1,9164.10 <sup>-9</sup>
4,994	95,006	54,15	55,818	9,3984.10 <sup>-10</sup>	1,2742.10 <sup>-9</sup>
10,385	89,615	45,88	47,090	1,1566.10 <sup>-9</sup>	7,1125.10 <sup>-10</sup>
17,979	82,021	38,54	39,908	1,1946.10 <sup>-9</sup>	3,8838.10 <sup>-10</sup>
29,98	70,02	31,89	33,455	1,1378.10 <sup>-9</sup>	1,8937.10 <sup>-10</sup>
50,00	50,00	27,45	27,710	1,0260.10 <sup>-9</sup>	7,3117.10 <sup>-11</sup>
60,04	39,96	26,24	25,881	9,8010.10 <sup>-10</sup>	4,6487.10 <sup>-11</sup>
71,85	28,15	25,05	24,212	9,3431.10 <sup>-10</sup>	2,6086.10 <sup>-11</sup>
84,57	15,43	23,61	22,783	8,9232.10 <sup>-10</sup>	1,1389.10 <sup>-11</sup>
95,57	4,53	22,09	21,82	8,6268.10 <sup>-10</sup>	3,5875.10 <sup>-12</sup>
100,0	0,0	21,47	—	8,5161.10 <sup>-10</sup>	0,0

## Изобутиловый спирт + вода

Таблица 25

$$M_{\text{спирт}} = 74,08 \text{ при } 15^\circ \text{ Траубе } d_{\text{спирт}} = 0,8003 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{спирт}}} = 1,2896012$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 288,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,9991$$

$$\Gamma_{\text{изобутил. спирт}} = \frac{\gamma^6 x}{\gamma_{10}^5 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}^5} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^5} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^6 (1-x)}{\gamma_{20}^5 RT}$$

Число грамм изобутилового спирта	Число грамм воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ изобутиловый спирт	$\Gamma$ вода
0,0	100	72,378	—	0,0	3,0215.10 <sup>-9</sup>
0,25	100	64,354	62,784	1,3558.10 <sup>-9</sup>	1,2543.10 <sup>-9</sup>
0,50	100	59,184	57,564	1,6425.10 <sup>-9</sup>	7,5963.10 <sup>-10</sup>
0,75	100	55,201	54,310	1,7322.10 <sup>-9</sup>	5,3409.10 <sup>-10</sup>
1,0	100	51,983	51,932	1,7601.10 <sup>-9</sup>	4,0701.10 <sup>-10</sup>
1,25	100	49,648	50,077	1,7635.10 <sup>-9</sup>	3,2624.10 <sup>-10</sup>
1,50	100	47,784	48,569	1,7561.10 <sup>-9</sup>	2,7072.10 <sup>-10</sup>
1,75	100	46,941	47,306	1,7436.10 <sup>-9</sup>	2,3041.10 <sup>-10</sup>
∞	100	22,475	—	9,3824.10 <sup>-9</sup>	0,0

Таблица 26

## Тростниковый сахар + вода

$$M_{\text{сахар}} = 342,18 \quad \text{при } 18^\circ \text{ Штокер} \quad d_{\text{сахар}} = 1,5879$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 291,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,998622 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{сахар}}} = 2,9228257$$

$$\Gamma_{\text{сахар}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10} RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20} RT}$$

% тростникового сахара	% воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ тростниковый сахар	$\Gamma$ вода
0,0	100	72,28	—	0,0	$2,9851 \cdot 10^{-9}$
8,71	91,29	72,76	72,724	$1,5264 \cdot 10^{-10}$	$2,8508 \cdot 10^{-9}$
10,73	89,27	73,13	72,831	$1,9007 \cdot 10^{-10}$	$2,8178 \cdot 10^{-9}$
23,63	76,37	73,47	73,57	$4,4953 \cdot 10^{-10}$	$2,5889 \cdot 10^{-9}$
100,0	0,0	—	81,0	$3,3453 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 27

## Ацетон + вода

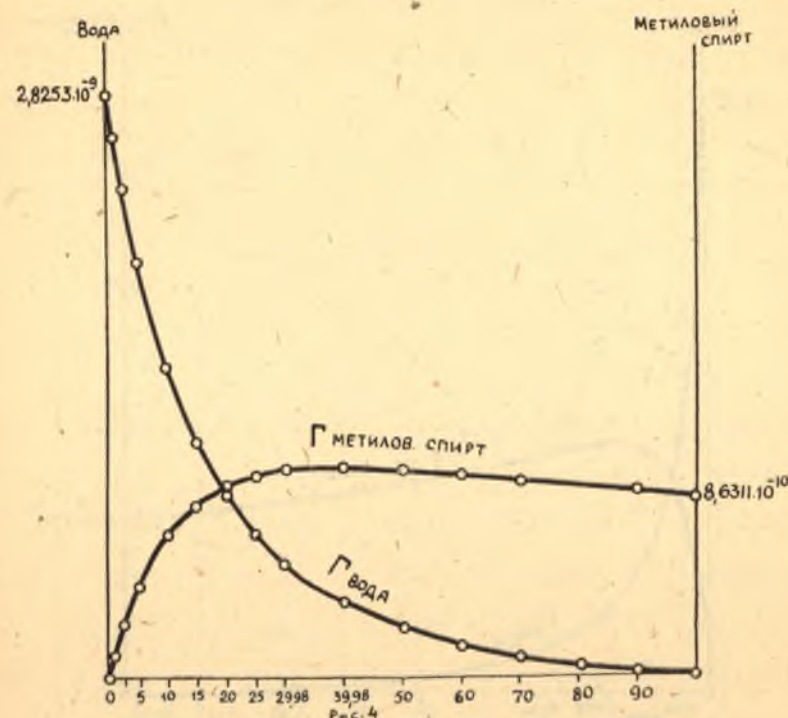
$$M_{\text{ацетон}} = 58,047 \quad \text{при } 0^\circ \text{ Морган и Скарлет} \quad d_{\text{ацетон}} = 0,81248$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 273,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,999868 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{ацетон}}} = 1,4017487$$

$$\Gamma_{\text{ацетон}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10}^2 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma^2} = \frac{x}{\gamma_{10}^2} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^2} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20}^2 RT}$$

% ацетона	% воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ ацетон	$\Gamma$ вода
0,0	100,0	75,76	—	0,0	$3,3350 \cdot 10^{-9}$
5,0	95,0	59,54	62,904	$9,7619 \cdot 10^{-10}$	$1,7929 \cdot 10^{-9}$
10,0	90,0	53,24	55,094	$1,2970 \cdot 10^{-9}$	$1,1283 \cdot 10^{-9}$
20,0	80,0	45,21	45,474	$1,4523 \cdot 10^{-9}$	$5,6154 \cdot 10^{-10}$
30,0	70,0	40,01	40,167	$1,4428 \cdot 10^{-9}$	$3,2542 \cdot 10^{-10}$
40,0	60,0	36,20	36,375	$1,3985 \cdot 10^{-9}$	$2,0278 \cdot 10^{-10}$
50,0	50,0	33,53	33,593	$1,3485 \cdot 10^{-9}$	$1,3035 \cdot 10^{-10}$
75,0	25,0	29,59	28,994	$1,2365 \cdot 10^{-9}$	$3,9842 \cdot 10^{-11}$
85,0	15,0	28,52	27,705	$1,1992 \cdot 10^{-9}$	$2,0456 \cdot 10^{-11}$
95,0	5,0	27,42	26,615	$1,1657 \cdot 10^{-9}$	$5,9299 \cdot 10^{-12}$
100,0	0,0	26,13	—	$1,1503 \cdot 10^{-9}$	0,0

Рис. 4 и 5, вычерченные по данным таблиц 23 и 24, дают изотермы адсорбции компонентов раствора метиловый спирт—вода и этиловый спирт—вода. У воды изотерма адсорбции представлена выпуклой к оси состава кривой; у спиртов изотерма адсорбции вогнута к оси состава согласно установленному выше правилу. Из рисунков, а также из таблиц видно, что изотерма адсорбции всех спиртов имеет максимум, высота которого растет с увеличением молекулярного веса спирта. Положение максимума также зависит от величины молекулярного веса



спирта: у метилового спирта максимум адсорбции лежит при 39,9% спирта, у этилового—при 17,979% спирта, у изобутилового—при 1,25% спирта. Водный раствор ацетона также показывает максимум адсорбции ацетона при 20% последнего. Здесь напомним, что нерезкий максимум адсорбции на кривой адсорбции воды описан был нами в первой статье для раствора азотнокислое серебро—вода.

Вместе со спиртами и ацетоном в этой главе описывается в таблице 26 тростниковый сахар. Поверхностное натяжение чистого сахара было неизвестным; оно расчислено нами по уравнению (2)

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}}$$

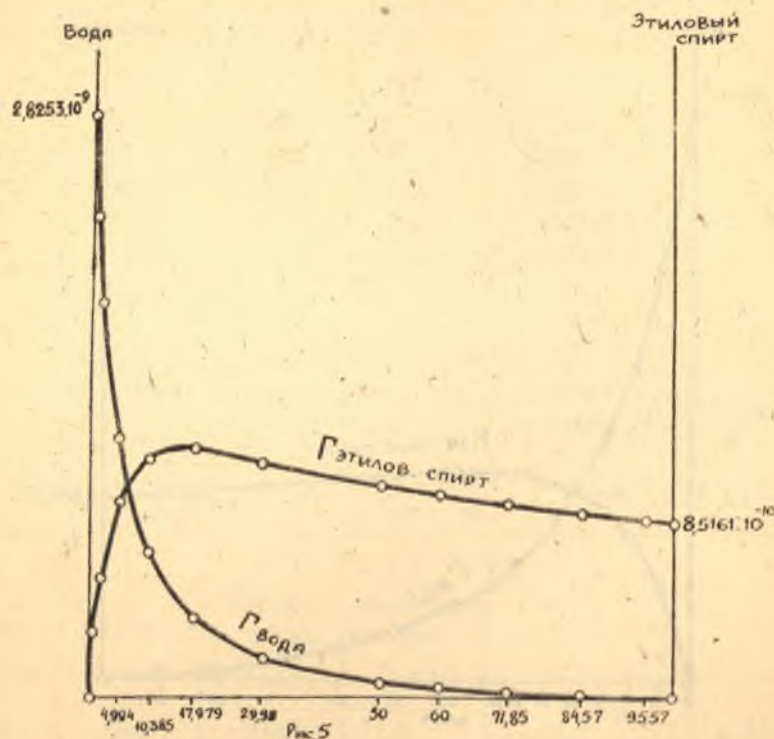


и оказалось равным  $81 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$  при  $18^\circ$ . По уравнениям

$$\Gamma_{\text{сахар}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10} RT} \quad \text{и} \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20} RT}$$

была расчислена также плотность адсорбции молекул воды и тростникового сахара.

Возможность образования максимума на кривой адсорбции ком-



понента с меньшим поверхностным натяжением можно предвидеть на основании уравнения изотермы адсорбции (11)

$$\Gamma_1 = \frac{\gamma^{a+1} x}{\gamma_{10}^a RT}$$

и

$$\Gamma_2 = \frac{\gamma^{a+1} (1-x)}{\gamma_{20}^a RT}$$

Плотность адсорбции пропорциональна произведению двух переменных величин  $\gamma$  и  $x$ , из которых одна уменьшается, в то время как другая увеличивается.

## 7. Водные растворы кислот

Нижеследующие таблицы 28—30 показывают, что уравнения изотермы, характеризующие поверхностное натяжение смесей органических жидкостей и водных растворов спирта и ацетона, действительны также и для водных растворов кислот.

Таблица 28

### Муравьиная кислота + вода

$$M_{\text{мур. к.}} = 46,02 \quad \text{при } 30^\circ \quad \text{Морган и Нейде} \quad d_{\text{мур. к.}} = 1,2076 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{кислота}}} = 1,6765182$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 303,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,995673$$

$$\Gamma_{\text{муравьиная кислота}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10} RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20} RT}$$

% муравьиной кислоты	% воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ муравьиная кислота	$\Gamma$ вода
0,0	100,0	71,23	—	0,0	$2,8253 \cdot 10^{-9}$
1,0	99,0	70,07	70,675	$4,4833 \cdot 10^{-11}$	$2,7585 \cdot 10^{-9}$
2,5	97,5	68,38	69,854	$1,0978 \cdot 10^{-10}$	$2,6610 \cdot 10^{-9}$
5,0	95,0	66,2	68,51	$2,1219 \cdot 10^{-10}$	$2,5056 \cdot 10^{-9}$
10,0	90,0	62,78	65,962	$3,9682 \cdot 10^{-10}$	$2,2196 \cdot 10^{-9}$
20,0	80,0	57,92	61,268	$6,9713 \cdot 10^{-10}$	$1,7331 \cdot 10^{-9}$
30,01	69,99	54,76	57,051	$9,2385 \cdot 10^{-10}$	$1,3391 \cdot 10^{-9}$
40,0	60,0	51,97	53,256	$1,0932 \cdot 10^{-9}$	$1,0192 \cdot 10^{-9}$
50,0	50,0	49,50	49,811	$1,2185 \cdot 10^{-9}$	$7,5729 \cdot 10^{-10}$
60,0	40,0	47,16	46,674	$1,3090 \cdot 10^{-9}$	$5,4235 \cdot 10^{-10}$
70,0	30,0	44,67	43,805	$1,3721 \cdot 10^{-9}$	$3,6545 \cdot 10^{-10}$
80,0	19,99	42,09	41,168	$1,4135 \cdot 10^{-9}$	$2,1947 \cdot 10^{-10}$
90,01	10,0	39,34	38,743	$1,4375 \cdot 10^{-9}$	$9,9266 \cdot 10^{-11}$
100,0	0,0	36,51	—	$1,4478 \cdot 10^{-9}$	0,0

Таблица 29

## Уксусная кислота + вода

$$M_{\text{укс. к.}} = 60,03 \quad \text{при } 30^\circ \text{ Морган и Нейдле} \quad d_{\text{укс. к.}} = 1,0384$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 303,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,995673 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{укс. к.}}} = 1,4955381$$

$$\Gamma_{\text{уксусная кислота}} = \frac{\gamma^2 x}{\gamma_{10}^2 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma^2} = \frac{x}{\gamma_{10}^2} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^2} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^2 (1-x)}{\gamma_{20}^2 RT}$$

% уксусной кислоты	% воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ уксусная кислота	$\Gamma$ вода
0,0	100,0	71,23	—	0,0	2,2853.10 <sup>-9</sup>
1,0	99,0	67,98	69,208	1,7852.10 <sup>-10</sup>	2,5666.10 <sup>-9</sup>
2,475	97,525	64,42	66,514	3,9246.10 <sup>-10</sup>	2,2458.10 <sup>-9</sup>
5,001	94,999	60,11	62,544	6,6003.10 <sup>-10</sup>	1,8208.10 <sup>-9</sup>
10,01	89,99	54,56	56,385	9,7009.10 <sup>-10</sup>	1,2665.10 <sup>-9</sup>
20,09	79,91	47,72	48,016	1,2072.10 <sup>-9</sup>	6,9734.10 <sup>-10</sup>
30,09	69,91	43,60	42,524	1,2612.10 <sup>-9</sup>	4,2553.10 <sup>-10</sup>
40,11	59,89	40,68	38,532	1,2560.10 <sup>-9</sup>	2,7235.10 <sup>-10</sup>
49,96	50,04	38,38	35,511	1,2297.10 <sup>-9</sup>	1,7886.10 <sup>-10</sup>
60,05	39,95	36,25	33,034	1,1949.10 <sup>-9</sup>	1,1544.10 <sup>-10</sup>
69,91	30,09	34,26	31,039	1,1587.10 <sup>-9</sup>	7,2426.10 <sup>-11</sup>
79,88	20,12	32,12	29,335	1,1225.10 <sup>-9</sup>	4,1060.10 <sup>-11</sup>
100,0	0,0	26,58	—	1,0543.10 <sup>-9</sup>	0,0

Таблица 30

## Масляная кислота + вода

$$M_{\text{масл. к.}} = 88,06 \quad \text{при } 25^\circ \text{ Друкер} \quad d_{\text{масл. к.}} = 0,9536$$

$$M_{\text{вода}} = 18,016 \quad T = 298,2 \quad d_{\text{вода}} = 0,997071 \quad \lg \frac{\omega_{\text{вода}}}{\omega_{\text{кислота}}} = 1,2915199$$

$$\Gamma_{\text{масляная кислота}} = \frac{\gamma^6 x}{\gamma_{10}^5 RT} \quad \left| \quad \frac{1}{\gamma^2} = \frac{x}{\gamma_{10}^5} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^5} \quad \right| \quad \Gamma_{\text{вода}} = \frac{\gamma^6 (1-x)}{\gamma_{20}^5 RT}$$

% масляной кислоты	% воды	$\gamma$ опытное в эрг/см <sup>2</sup>	$\gamma$ вычисленное	$\Gamma$ масляная кислота	$\Gamma$ вода
0,0	100,0	26,0	—	0,0	2,8909.10 <sup>-9</sup>
0,14	99,86	69,36	68,754	5,2484.10 <sup>-10</sup>	2,2480.10 <sup>-9</sup>
0,31	99,69	64,82	65,983	9,0789.10 <sup>-10</sup>	1,7532.10 <sup>-9</sup>
0,73	99,27	59,63	61,181	1,3583.10 <sup>-9</sup>	1,1092.10 <sup>-9</sup>
1,05	98,95	56,03	58,607	1,5094.10 <sup>-9</sup>	8,5420.10 <sup>-10</sup>
3,83	96,17	41,56	48,130	1,6867.10 <sup>-9</sup>	2,5433.10 <sup>-10</sup>
8,63	91,37	32,84	41,580	1,5767.10 <sup>-9</sup>	1,0024.10 <sup>-10</sup>
24,96	75,04	28,02	33,969	1,3457.10 <sup>-9</sup>	2,4294.10 <sup>-10</sup>
79,38	20,62	26,94	27,171	1,0941.10 <sup>-9</sup>	1,7067.10 <sup>-12</sup>
100,0	0,0	26,0	—	1,0486.10 <sup>-9</sup>	0,0

Предлагаемый разными авторами материал относительно поверхностного натяжения растворов спиртов и кислот не дает совпадающих значений  $\gamma$  для одной и той же концентрации. Поэтому зависимость  $\gamma$  от  $x$  по данным разных авторов выражается разными уравнениями. Например, по данным Друкера муравьиная кислота + вода при 25° хорошо описывается уравнением

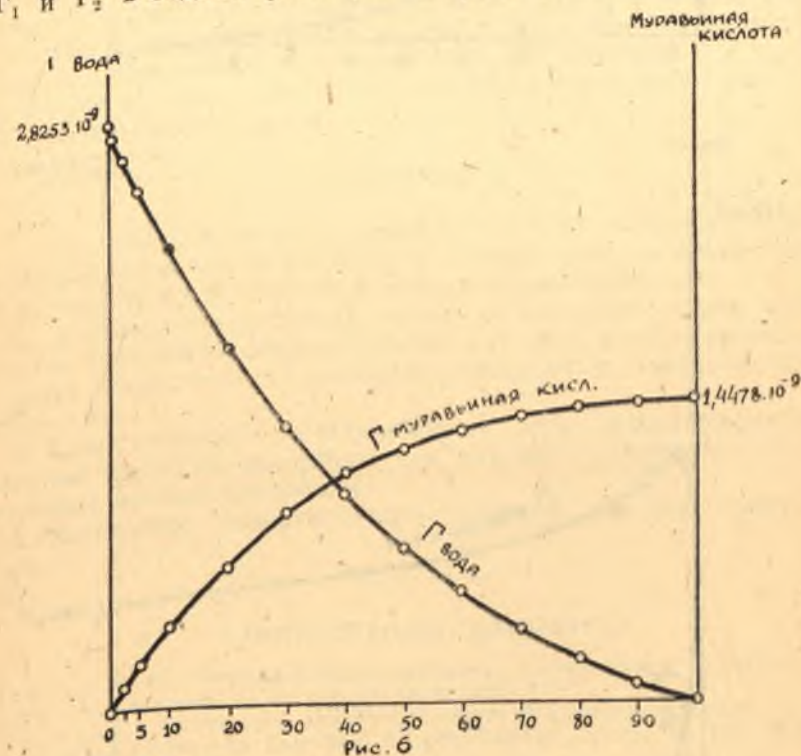
$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x^{0,85}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{0,85}}{\gamma_{20}}$$

а для смеси уксусная кислота + вода хорошей изотермой является уравнение

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x^{0,82}}{\gamma_{10}} + \frac{(1-x)^{0,82}}{\gamma_{20}}$$

Лучшего согласия между  $\gamma$  вычисленным и  $\gamma$  опытным у спиртов и кислот можно достигнуть, если вместо целого числа для показателя степени при  $\gamma$  взять целое с дробью.

Необходимость однозначного решения вопроса о величине адсорбции  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  в водных растворах спиртов и кислот требует новых



стандартных исследований поверхностного натяжения с исходными веществами гарантированной чистоты.

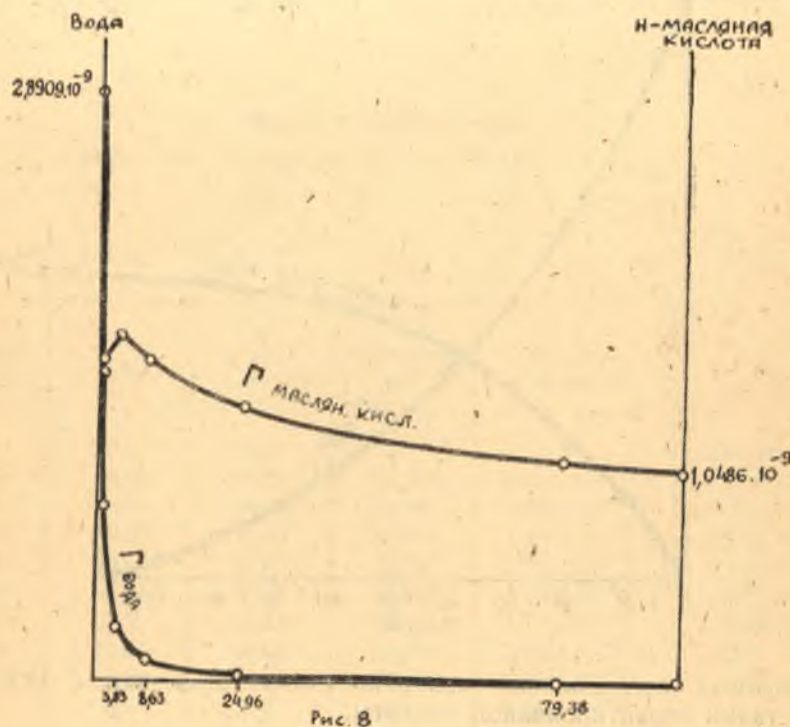
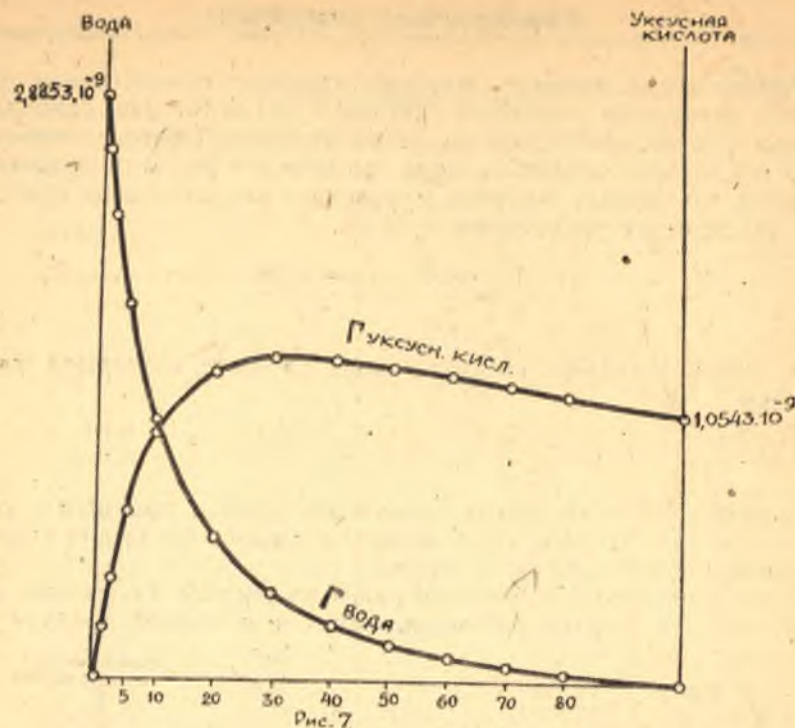


Рис. 6, 7 и 8 дают изотермы адсорбции воды и кислот, описанных в таблицах 28, 29 и 30. Изотерма адсорбции воды выпукла к оси состава, изотермы кислот вогнуты. Кривая адсорбции муравьиной кислоты подходит к пределу, не имея максимума. Кривые адсорбции уксусной и масляной кислот имеют максимум, очень резко выраженный при малой концентрации у масляной кислоты.

В этой и предыдущей главе описано в таблицах поведение членов гомологического ряда спиртов и кислот. Поверхностное натяжение и изменение его в зависимости от состава выражаются уравнениями (7) и (8), которые мы здесь воспроизводим.

$$\frac{1}{\gamma^a} = \frac{x}{\gamma_{10}^a} + \frac{1-x}{\gamma_{20}^a} \quad (7)$$

$$\frac{d\gamma}{dx} = \frac{\gamma^{a+1}}{a\gamma_{20}^a} - \frac{\gamma^{a+1}}{a\gamma_{10}^a} \quad (8)$$

Из таблиц 23—30 можно усмотреть следующую закономерность: для первого члена гомологического ряда, имеющего одну группу  $\text{CH}_2$ ,  $a=1$ ; для второго члена гомологического ряда, имеющего две группы  $\text{CH}_2$ ,  $a=2$ ; для четвертого члена гомологического ряда  $a=5$ . Недостаток и недостоверность опытного материала не позволяет высказать напрашивающееся утверждение, что величина  $a$  в уравнениях (7) и (8) равна числу групп  $\text{CH}_2$  в молекуле соединения рассматриваемого гомологического ряда.

## ВЫВОДЫ

1. Предложено общее уравнение, которое связывает поверхностное натяжение и состав раствора и которое действительно для неводных растворов всех веществ и всяких концентраций.
2. Для двухкомпонентной смеси установлено общее термодинамическое уравнение, действительное для всех концентраций, которое связывает поверхностное натяжение раствора и плотность адсорбции компонентов.
3. Сопоставлением вышеуказанных двух уравнений установлено уравнение изотермы адсорбции для каждого компонента раствора, и вычерчены кривые адсорбции.
4. Вычислено поверхностное натяжение чистого тростникового сахара.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов П. Н. Поверхностное натяжение и поверхностная адсорбция растворов солей. Статья первая (в настоящем сборнике).
2. E. Herzen. *Ashtves des Sciences physiques et naturelles*, 4 periode, 14, 232 (1902).
3. W. H. Whatmough. *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, 39, 129 (1902).

Профессор П. Н. ПАВЛОВ

**ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И  
 ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
 ЖИДКОСТЕЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

**I. Связь между поверхностным натяжением и температурой**

Я имею в виду исследовать связь, существующую между поверхностным натяжением жидкости и абсолютной температурой в интервале от абсолютного нуля до критической температуры.

В основе исследования лежит установленное мною <sup>1)</sup> для индивидуальных жидкостей уравнение

$$\gamma = \Gamma RT, \quad (1)$$

в котором  $\gamma$  есть поверхностное натяжение жидкости,  $\Gamma$  — плотность адсорбированного собственного вещества на границе между жидкой фазой и насыщенным паром,  $R$  — газовая константа,  $T$  — абсолютная температура. Так как  $\Gamma$  есть число адсорбированных молей, находящихся на 1 кв. см. поверхности, то  $\frac{1}{\Gamma}$  есть величина поверхности, которую занимает один моль адсорбированной массы. Обозначая буквою  $\sigma$  эту величину поверхности, получаем из уравнения (1)

$$\gamma \sigma = RT. \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) представляют уравнения состояния поверхностного слоя.

Уравнения (1) и (2) дают возможность расчислять величины  $\Gamma$  и  $\sigma$  по измеренным  $\gamma$  и  $T$ .

Из уравнения (2) видно, что свободная энергия одного моля вещества, расположенного в поверхностном слое, при данной температуре есть универсальная константа, которая не зависит от химической природы вещества.

Также из уравнения (1) видно, что  $\frac{\gamma}{\Gamma} = RT$ , т. е. сила поверхностного натяжения, обусловленная одним молем (одной молекулой) поверхностной массы, при данной температуре есть универсальная константа, не зависящая от химической природы вещества.

При критической температуре  $T_k$  поверхностное натяжение равно нулю. Поэтому согласно уравнению (1) при  $T = T_k$  имеем  $\Gamma = 0$ . Это

является понятным, так как при критической температуре исчезает разница между жидкостью и насыщенным паром.

При абсолютном нуле жидкость и насыщенный пар не тождественны по свойствам, и плотности их различны. Поэтому при  $T=0$   $\Gamma > 0$ . При этих условиях из уравнения (1) получаем  $\gamma = 0$ .

Итак, поверхностное натяжение равно нулю при абсолютном нуле и при критической температуре. Следовательно, в температурном интервале между абсолютным нулем и критической температурой поверхностное натяжение проходит через максимум.

Поэтому у каждого вещества существуют области температуры, которые характеризуются условиями:

$$\frac{d\gamma}{dT} < 0, \quad \frac{d\gamma}{dT} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\gamma}{dT} > 0.$$

Если жидкость неустойчива при низких температурах, то указанные свойства характеризуют переохлажденную жидкость.

Для большей общности обратим внимание на то, что все вышесказанное справедливо также для кристаллического состояния вещества на границе его с насыщенным паром.

Область  $\frac{d\gamma}{dT} < 0$  подходит к критической температуре и наиболее изучена экспериментально на жидких органических и неорганических веществах с невысокой критической температурой, на расплавленных солях и некоторых металлах.

Область  $\frac{d\gamma}{dT} = 0$  с более или менее выраженным максимумом наблюдается на расплавленном кадмии.

Область  $\frac{d\gamma}{dT} > 0$  обнаружена Зауэрвальдом на расплавленных меди и кадмии.

## 2. Связь между $\Gamma$ и $T$

Произведение  $\Gamma T$  на графике, по оси ординат которого откладывается величина  $\Gamma$  и по оси абсцисс  $T$ , представляет величину площади, которую я называю адсорбционно-температурной площадью.

Уравнение (1) выявляет, что величина поверхностного натяжения пропорциональна величине адсорбционно-температурной площади.

Дифференцированием уравнения (1) получаем

$$\frac{d\gamma}{dT} = R \frac{d(\Gamma T)}{dT} = R\Gamma + RT \frac{d\Gamma}{dT}. \quad (3)$$

Отсюда выводится связь между  $\Gamma$  и  $T$ .

В области, характеризуемой условием  $\frac{d\gamma}{dT} < 0$ , имеем  $\frac{d(\Gamma T)}{dT} < 0$ , т. е. с повышением температуры величина адсорбционно-температурной площади уменьшается.

В этой области согласно развернутой форме уравнения (3), связь между  $\Gamma$  и  $T$  дается неравенством  $\frac{d\Gamma}{dT} < 0$ , т. е. с повышением температуры плотность адсорбции  $\Gamma$  уменьшается.

Согласно сказанному в первом параграфе, при критической температуре имеем  $\gamma = 0$  и  $\Gamma = 0$ .

В области, характеризуемой условием  $\frac{d\gamma}{dT} = 0$ , имеем  $\frac{d(\Gamma T)}{dT} = 0$ , т. е.  $\Gamma T = \text{константа}$ , не зависящая от температуры. Графически зависимость между  $\Gamma$  и  $T$  дается гиперболой.

В области, в которой имеет место условие  $\frac{d\gamma}{dT} > 0$ , имеем  $\frac{d(\Gamma T)}{dT} > 0$ , т. е. с повышением температуры величина адсорбционно-температурной площади увеличивается.

Из развернутой формы уравнения (3) видно, что условие  $\frac{d\gamma}{dT} > 0$  возможно в двух случаях:

1) когда  $\frac{d\Gamma}{dT} > 0$  и 2) когда  $\frac{d\Gamma}{dT} = 0$ .

Считая случай  $\frac{d\Gamma}{dT} > 0$  нереальным,

я остановлюсь на случае  $\frac{d\Gamma}{dT} = 0$ ,

в котором плотность адсорбции не изменяется с уменьшением температуры в виду достижения плотной упаковки молекул адсорбционного слоя.

Уравнение (3) дает

$$d\gamma = R\Gamma dT \quad \text{или} \quad \gamma = R\Gamma T. \quad (4)$$

В этом уравнении величина  $R\Gamma$  есть константа, не зависящая от температуры.

Следовательно, величина поверхностного натяжения пропорциональна абсолютной температуре. Теперь мы имеем все данные для того, чтобы изобразить ход кривой поверхностное натяжение—абсолютная температура и кривой поверхностная плотность—абсолютная температура для всего интервала температур от  $T=0$  до  $T=T_k$ .

На рисунке 1 кривая  $\Gamma—T$  дана в преувеличенном масштабе. Так как уравнению (1) подчинено поведение и растворов<sup>1)</sup>, то выводы первых двух глав справедливы также для растворов.

## 3. Опыты, относящиеся к восходящей ветви поверхностного натяжения

1. При условии  $\frac{d\gamma}{dT} > 0$  уравнение (4) устанавливает пропорциональность между  $\gamma$  и  $T$ , так как  $\frac{\gamma}{T} = R\Gamma = \text{константа}$ . (5)

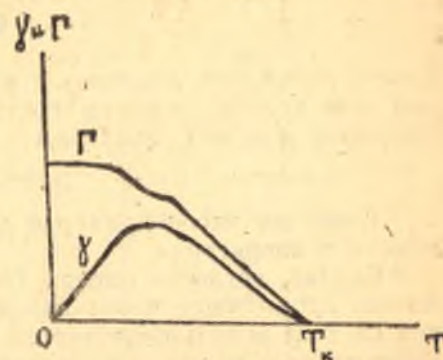


Рис. 1

В таблице 1 приведены измерения Зауэрвальда [2, стр. 791], касающиеся расплавленной меди.

Таблица № 1

$T$	$\gamma$ дин/см	$\frac{\gamma}{T}$ меди	Среднее значение $\frac{\gamma}{T}$
1404	1103	0,78561	7,78422
1473	1154	0,78344	
1488	1166	0,78360	

Таким образом по уравнению

$$\frac{\gamma}{T} = 0,78422$$

можно расчислять величину  $\gamma$  меди в расплавленном и переохлажденном или кристаллическом состоянии, начиная от абсолютного нуля. Например для 20°C получаем

$$\gamma_{ca} = 230 \text{ дин/см.}$$

Такое же число примерно получается и для золота при обыкновенной температуре.

Кадмий, согласно опытам Биркумшоу, имеет поверхностное натяжение, проходящее через максимум. Для расчета константы уравнения (5) был использован чертеж из цитированной статьи Семенченко и Покровского, из которого получено

$$\frac{\gamma}{T} = 0,945.$$

Отсюда при  $T = 293$  имеем  $\gamma_{ca} = 277$  дин/см.

Вообще следует отметить, что поверхностное натяжение переохлажденных жидких и твердых металлов согласно уравн. (5) является очень малым при низких температурах вопреки установившемуся взгляду.

Ртуть при 20°C имеет поверхностное натяжение равное 442 дин/см. т. е. большее, чем названные выше металлы, а также большее, чем у чистых Na, K и других металлов. Поэтому поверхностное натяжение многих амальгам должно быть меньше, чем поверхностное натяжение чистой ртути, и ход его в зависимости от концентрации металла должен даваться кривыми, подобными кривым поверхностно активных веществ. Факты этого рода были установлены Шмидтом и расширены и уточнены Семенченко с сотрудниками<sup>2)</sup>.

2. Поверхностное натяжение переохлажденных расплавленных и твердых солей представляет такой же интерес, как переохлажденных и твердых металлов. Изучение солей с этой стороны стало возможным благодаря установленному мною [1] уравнению

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{x}{\gamma_{10}} + \frac{1-x}{\gamma_{20}} \quad (6)$$

характеризующему водные растворы солей.

В нем  $\gamma_{10}$  представляет поверхностное натяжение чистой соли. Зная  $\gamma$  и  $x$  раствора и  $\gamma_{20}$  чистой воды, можно найти величину  $\gamma_{10}$  при той температуре, при которой измеряется поверхностное натяжение раствора.

Нижеследующая таблица 2 содержит величину  $\gamma_{10}$ , вычисленную из  $\gamma$  раствора, и величину  $\gamma$  расплавленного вещества, взятую из X тома „Технической Энциклопедии“.

Таблица № 2

Соли	Раствор		Расплав	
	$\gamma_{10}$ дин/см	Температура в °C	$\gamma_{10}$ дин/см	Температура в °C
Na Cl	375	10	113,8	803
KCl	190	18	95,8	800
KBr	131	18	85,7	775
Ca Cl <sub>2</sub>	1000	10	152	при $T$ плавления
Ba Cl <sub>2</sub>	300	10	171	при $T$ плавления
Na NO <sub>3</sub>	135	18	119,7	322
KNO <sub>3</sub>	95	18	110,4	380

Число 95 для KNO<sub>3</sub> взято из диссертации Ф. Г. Криволапова.

Из таблицы 2 видно, что азотнокислый калий имеет при 18°C поверхностное натяжение меньше, чем при 380°. Следовательно, эта соль при обычной температуре лежит в области восходящей ветви кривой поверхностного натяжения.

Есть другой путь для того, чтобы обнаружить значение восходящей ветви переохлажденных расплавов или твердых солей. Нужно измерить поверхностное натяжение растворов соли при разных температурах и по уравнению (6) расчислить величину  $\gamma_{10}$  для изученных температур. Так, по таблице Юнга и Гаркинса в томе X „Технической Энциклопедии“ было вычислено, что азотнокислое серебро имеет

$$\begin{aligned} \text{при } 20^\circ & \dots 121,8 \text{ дин/см} \\ \text{при } 100^\circ & \dots 141,3 \text{ дин/см} \end{aligned}$$

По исследованиям И. И. Бурштейна в нашей лаборатории азотнокислый кальций имеет

при 20°C	$\gamma_{10} = 160,8$ дин/см	$\frac{\gamma}{T} = 0,5488$ при 293° к.
при 30°C	$\gamma_{10} = 165,0$ дин/см	$\frac{\gamma}{T} = 0,5445$ при 303° к.

Исследования этого рода продолжаются в нашей лаборатории.

#### 4. Опыты, относящиеся к нисходящей ветви поверхностного натяжения

Наибольшее число опытных исследований различных веществ относится к этой области. Классическими трудами, пролагавшими пути в этой области, являются всемирно известные труды Этвеша, Рамсая и Шильдса и ван дер Ваальса. Уравнение ван дер Ваальса широко было использовано Т. Фразером Юнгом и Виллиам Г. Гаркинсом при обработке материала о связи между поверхностным натяжением и температурой в томе X „Технической Энциклопедии“.

Однако ни одно из уравнений, предложенных этими тремя основными исследователями, не имеет универсального характера и не выражает поведения всех веществ в интервале от 0°C до критической температуры: будучи справедливыми в небольшом интервале для некоторых жидкостей, построенных из простых молекул, уравнения оказываются недействительными для ассоциированных жидкостей.

Поэтому я сделал попытку отыскания универсальной формы уравнения. Основой служат уравнения (1) и (2), обладающие наиболее общим характером. По уравнению первому

$$\gamma = \Gamma R T \quad (1)$$

для любой жидкости и любой температуры можно рассчитать величину плотности адсорбции  $\Gamma$ .

Уравнение (2)

$$\gamma \sigma = R T \quad (2)$$

содержит величину  $\sigma$ , т. е. величину поверхности, которую занимает один моль адсорбированного вещества, образуя поверхностную пленку.

В уравнении Рамсая и Шильдса, а также в уравнении Этвеша тоже находится величина  $\gamma s$ . Только  $s$  есть величина поверхности, занимаемая одним молем жидкого шарообразного вещества. Величина  $s$  связана с объемом одного моля  $v$  уравнением

$$s = 4^{1/3} \pi^{1/3} 3^{2/3} v^{2/3} = a v^{2/3},$$

в котором

$$\lg a = 0,6844841.$$

Считая целесообразным использовать функцию  $\gamma a v^{2/3}$ , уравнение (1) я пишу в форме

$$\gamma a v^{2/3} = \Gamma_{av}^{2/3} R T. \quad (7)$$

Величина  $\Gamma_{av}^{2/3}$  есть число молей, адсорбированных поверхностью шарообразного моля жидкости.

Считая, что число адсорбированных молей обратно пропорционально объему в некоторой степени простой молекулы и объему в некоторой степени ассоциированной молекулы, а также пропорционально температурной отдаленности жидкости от критической температуры в некоторой степени, я нашел, что уравнение

$$\gamma a v^{2/3} = R \left( \frac{d \omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k^2} \right)^n \quad (8)$$

достаточно хорошо выражает связь между поверхностным натяжением жидкости и температурой в широком интервале температур от 0°C до критической температуры. Здесь  $n$  есть постоянное число, не зависящее от температуры.

Из уравнений (8) и (7) получаем уравнение

$$\Gamma = \left( \frac{d \omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{d}{M} \right)^{2/3} \left( \frac{T_k - T}{T_k^2} \right)^n \frac{1}{dT}. \quad (9)$$

Так как  $\frac{d}{M}$  есть число молей, содержащихся в одном кубическом сантиметре жидкости, которое я обозначаю буквою  $N$ , то уравнение (9) можно представить в форме

$$\Gamma = \frac{(\omega N)^{1/2} N^{2/3} \left( \frac{T_k - T}{T_k^2} \right)^n}{\alpha T}. \quad (10)$$

$\omega N$  есть число ассоциированных молей, возникающих из  $N$  простых молей,  $\omega$  есть коэффициент превращения. Таким образом уравнение (8) применимо как для нормальных, так и для ассоциированных жидкостей.

Согласно взгляду, давно развиваемому,  $\omega N$  при данной температуре и данном давлении есть постоянная величина у жидкостей и кристаллов, не зависящая от химической природы вещества<sup>3)</sup>.

Уравнения (10) и (9) служат для расчета величины  $\Gamma$ , что в данной статье не служит предметом исследования. Уравнение же (8) мною использовано для расчета величины  $\gamma$  и сравнения  $\gamma$  вычисленного с  $\gamma$  найденного опытом.

Так как  $\frac{d \omega}{M}$  есть универсальная константа при данной температуре для всех жидких и твердых веществ, то я расчислил эту величину для металлического золота, для которого  $\frac{1}{\omega} = 14$ . Атомный вес золота равен 197,2. Плотность золота для разных температур расчислялась по уравнению Маттиссена<sup>4)</sup>.

$$v_t = v_0 (1 + 10^{-4} \cdot 0,4075 t + 10^{-6} \cdot 0,0336 t^2).$$

Так как при 0°C  $v = 1$  и при 100°C  $v = 1,004411$ , а плотность золота при 0°C равна 19,265, то для расчета  $d$  при разных температурах я использовал уравнение

$$d = \frac{19,265}{1 + 10^{-4} \cdot 0,4075 t + 10^{-6} \cdot 0,0336 t^2}.$$

Для проверки уравнения (8) я использовал материал, содержащийся в статье Рамсая и Шильдса<sup>5)</sup>.

Довольно хорошо уравнение (8) описывает поведение этилового эфира, бензола, хлорбензола, уксусной кислоты, четыреххлористого углерода, муравьино-метилового эфира и уксусно-этилового эфира.

Поведение воды, метилового спирта и этилового спирта уравнение (8) описывает менее совершенно. Однако уравнению (8) можно придать форму, которая в состоянии очень хорошо изобразить свойства всех веществ.

Уравнению (8) можно дать форму

$$\gamma av^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{n-1} \frac{1}{T_k^m} \quad (11)$$

В уравнении (11) имеются два постоянных параметра  $n$  и  $m$ . В частности  $n$  может равняться единице. При помощи двух параметров уравнения (11) довольно хорошо описываются свойства воды. Так как поверхностное натяжение воды в статье Рамсая дается слишком низкими числами, то я произвел расчет также применительно к данным Юнга и Гаркинса, помещенным в томе X „Технической Энциклопедии“—стр. 23. Сравнение  $\gamma$  вычисленное и  $\gamma$  опытное дается в нижеследующих таблицах.  $\gamma$  дается в динах/см.

Кроме воды уравнение (11) было испытано на поверхностном натяжении ртути. Для критической температуры ртути я принял число, данное Гольдгаммером<sup>6)</sup>, именно  $t_k = 2087^\circ\text{C}$ . Поверхностное же натяжение ртути по опытам Хогнеса (2, стр. 777) было рассчитано из уравнения  $\gamma = 467 - 0,043(t + 39) - 0,000386(t + 39)^2$ .

Таблица 3

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ $M = 74,08$ $t_k = 194,5^\circ\text{C}$			$\text{C}_6\text{H}_6$ $M = 78,047$ $t_k = 288,5^\circ$ $T = 288,5 + 273,15$		
$\gamma av^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{1,1570}$			$\gamma av^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{1,106}$		
$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное	$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное
20	16,93	16,49	0	31,96	31,70
40	14,36	14,05	20	29,02	29,02
60	11,95	11,80	30	27,60	27,70
80	9,65	9,67	50	24,82	25,08
100	7,49	7,63	80	20,80	20,28
120	5,47	5,65	90	19,5	19,16
150	2,80	2,88	100	18,29	18,02
170	1,31	1,33	150	12,31	12,36
190	0,16	0,16	200	7,00	7,17
193	0,04	0,04	250	2,50	2,56
			270	0,99	0,99
			275	0,70	0,66
			280	0,41	0,42

— Таблица 4

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ $M = 112,5$ $t_k = 360^\circ$			$\text{HCOOCH}_3$ $M = 60,03$ $t_k = 214^\circ$		
$\gamma av^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{1,0748}$			$\gamma av^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{1,1545}$		
$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное	$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное
150	17,80	17,67	20	25,09	24,62
180	14,67	14,66	40	21,66	21,56
200	12,67	12,72	60	18,39	18,58
230	9,79	9,88	80	15,27	15,70
250	7,97	8,04	100	12,33	12,90
280	5,40	5,40	150	5,79	6,30
300	3,81	3,79	170	3,56	3,90
310	3,07	3,05	200	0,84	0,87
320	2,35	2,35	210	0,18	0,16
333	1,47	1,47			

Таблица 5

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ $M = 104,06$ $t_k = 251^\circ$			$\text{CCl}_4$ $M = 153,83$ $t_k = 283^\circ$		
$\gamma av^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{1,1035}$			$\gamma av^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{1,1140}$		
$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное	$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное
20	23,60	23,60	20	25,92	25,68
80	15,92	16,32	80	18,43	18,71
100	13,56	13,98	100	16,10	16,48
120	11,30	11,75	150	10,67	11,21
150	8,11	8,52	200	5,87	6,34
180	5,20	5,51	220	4,16	4,47
200	3,44	3,64	250	1,87	1,93
220	1,86	1,96	260	1,23	1,20
240	0,53	0,49	270	0,60	0,59
245	0,25	0,21			



Таблица 6

CH <sub>3</sub> COOH $M=60,03$ $t_k=321,5^\circ$			CH <sub>2</sub> OH $M=32,03$ $t_k=240^\circ$		
$\gamma_{av}^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k^2} \right)^{1,1060}$			$\gamma_{av}^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \frac{T_k - T}{T_k} \frac{1}{T_k^{1,2361}}$		
$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное	$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное
130	17,17	16,18	20	23,30	23,02
140	15,98	15,32	70	17,30	17,64
150	14,84	14,46	80	16,13	16,70
200	9,49	10,05	100	18,83	14,80
250	4,80	5,40	150	8,34	9,77
280	2,40	2,71	200	3,32	4,05
300	1,06	1,16	230	0,72	0,77
310	0,49	0,49	236	0,27	0,27
320	0,043	0,032			

Таблица 7

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH $M=46,05$ $t_k=243,1^\circ$			Вода по Рамсай-Шильдсу $M=18,016$ $t_k=374$		
$\gamma_{av}^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \frac{T_k - T}{T_k} \frac{1}{T_k^{1,2026}}$			$\gamma_{av}^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{0,72} \frac{1}{T_k^{1,1083}}$		
$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное	$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное
20	22,03	22,03	0	73,21	73,21
60	17,98	18,43	10	71,77	71,94
80	15,73	16,61	20	70,27	70,60
100	13,54	14,67	40	67,09	67,50
150	8,23	9,52	60	63,76	64,27
200	3,44	3,99	80	60,30	60,84
236	0,46	0,43	100	56,77	57,15
240	0,19	0,15	120	53,19	53,30
			140	49,55	49,42

Таблица 8

Вода по Юнгу и Гаркинсу			Ртуть $A=200,61$ $t_k=2087$		
$\gamma_{av}^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{0,72} \frac{1}{T_k^{1,1633}}$			$\gamma_{av}^{2/3} = R \left( \frac{d\omega}{M} \right)^{1/2} \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right)^{2,72} \frac{1}{T_k^{0,7922}}$		
$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное	$t^\circ\text{C}$	$\gamma$ вычисленное	$\gamma$ опытное
0	75,62	75,64	0	465,03	464,74
10	74,13	74,22	10	462,77	463,97
20	72,58	72,75	20	460,50	463,12
40	69,29	69,56	50	453,74	460,12
60	65,85	66,18	100	442,52	453,57
80	62,29	62,61	150	431,35	445,08
100	58,64	58,85	200	420,21	434,67
			250	409,10	422,33
			300	398,05	408,06

## ВЫВОДЫ

1. Поверхностное натяжение жидкости равно нулю при критической температуре и при абсолютном нуле. Следовательно, кривая поверхностное натяжение—абсолютная температура имеет восходящую ветвь, максимум и нисходящую ветвь.

2. Поверхностная плотность при критической температуре равна нулю и при низких температурах приобретает постоянное значение вследствие плотной упаковки молекул адсорбционного слоя.

3. На восходящей ветви кривой поверхностное натяжение пропорционально абсолютной температуре.

4. Дано уравнение, связывающее поверхностное натяжение и абсолютную температуру на нисходящей ветви кривой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов П. Н.—Анотация научных работ, выполненных у 1941—1945 р.р. Одесский Государственный Университет, 1946.
2. В. К. Семенченко и Н. Л. Покровский—Успехи химии VI, в. 6, (1937).
3. Павлов П. Н. Журнал физической химии, серия В, Т. 3, в. 5—6, 448 (1932).
4. A. Mattiessen, Poggendorf Annalen der Physick u Chemie 130, 50 (1867).
5. W. Ramsay u. J. Shields, Zeitschr. physikal. Chemie 12, 433 (1893).
6. D. A. Goldhammer, Zeitschr. physikal. Chemie 71, 600 (1910).

Профессор П. Н. ПАВЛОВ

## ПОЛНАЯ ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

### 1. Введение

В настоящей работе я устанавливаю зависимость от температуры полной энергии, энтропии и теплоты образования поверхностного слоя в интервале от абсолютного нуля до критической температуры.

Основой для этой работы является моя статья „Зависимость поверхностного натяжения и поверхностной плотности индивидуальных жидкостей от температуры“ (1). В ней было установлено наличие максимума поверхностного натяжения на кривой поверхностное натяжение — температура и существование двух нулевых точек: одной при абсолютном нуле температур, другой, известной давно, при критической температуре.

В дополнение к этому, для более полной характеристики температурной кривой поверхностного натяжения, я обращаю внимание на наличие точки перегиба вблизи критической температуры. Необходимость признания ее диктуется данными опыта, и аналитической характеристикой ее является уравнение  $\frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0$ , в котором  $\gamma$  — поверхностное натяжение,  $T$  — абсолютная температура.

### 2. Зависимость полной поверхностной энергии от температуры

1. Связь между полной поверхностной энергией  $\gamma$  одного квадратного сантиметра и поверхностным натяжением  $\gamma$  дается уравнением Гиббс-Гельмгольца.

$$\gamma = u + T \frac{d\gamma}{dT} \quad (A)$$

При критической температуре  $T_k$   $\gamma = 0$  и  $\frac{d\gamma}{dT} = 0$ . Следовательно, при критической температуре  $u = 0$ , что уже давно установлено.

2. Восходящая прямолинейная ветвь поверхностного натяжения характеризуется закономерностью  $\gamma = kT$  и  $\frac{d\gamma}{dT} = k = \frac{\gamma}{T}$ , как то установлено в цитированной выше нашей статье (1). Из уравнения (A) сле-

дует, что при всех температурах прямолинейного восхождения поверхностного натяжения, начиная от абсолютного нуля,  $u = 0$ .

3. Точка максимума поверхностного натяжения характеризуется условием  $\frac{d\gamma}{dT} = 0$ . Из уравнения (А) вытекает, что при температуре максимума поверхностного натяжения  $\gamma = u$ . Следовательно, кривая  $u$  проходит через точку максимума  $\gamma$ .

4. Дифференцированием уравнения А получаем

$$\frac{dU}{dT} = -T \frac{d^2\gamma}{dT^2}.$$

Это — общее уравнение, характеризующее температурный ход полной поверхностной энергии.

В точке перегиба кривой поверхностного натяжения  $\frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0$ .

Следовательно, при температуре перегиба кривой  $\gamma$  имеем  $\frac{dU}{dT} = 0$ ,

т. е. при температуре перегиба кривой поверхностного натяжения полная поверхностная энергия  $u$  имеет максимальную величину.

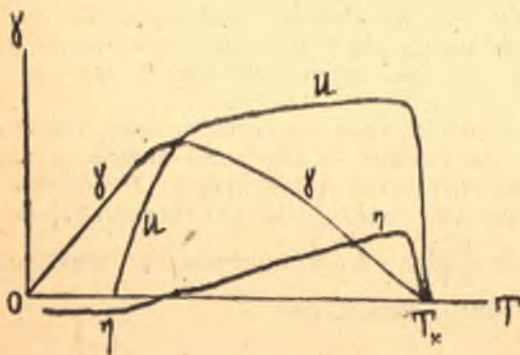


Рис. 1

Найденными выше свойствами  $u$  определяется температурный ход кривой полной поверхностной энергии, вычерченной на рисунке 1.

Обращу внимание еще на то, что производная  $\frac{dU}{dT}$ , взятая при постоянной поверхности, представляет собою удельную теплоемкость поверхностного слоя. Обозначив ее буквою  $C$ , имеем

$$\frac{du}{dT} = C = -T \frac{d^2\gamma}{dT^2}.$$

5. Из рисунка 1 видно, что при температурах восходящей ветви поверхностного натяжения  $u < \gamma$ ; при температуре максимума поверхностного натяжения  $u = \gamma$ ; при температурах нисходящей ветви поверхностного натяжения  $u > \gamma$ . Последнее неравенство уже известно.

6. Эйнштейн (2) считал, что  $\frac{du}{dT} = 0$  при всех температурах вдали от критической. Основанием для этого взгляда, укрепившегося в литературе, послужила принятая Эйнштейном линейная зависимость поверхностного натяжения от температуры, приводящая к условию  $\frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0$ . Однако, испытанная в широком интервале темпе-

ратур связь между  $\gamma$  и  $T$  не является линейной (1). Поэтому  $u$  не есть постоянная величина, а является функцией температуры, как то видно из рисунка 1.

### 3. Зависимость поверхностной энтропии от температуры

1. Обозначая буквою  $\eta$  энтропию одного квадратного сантиметра поверхностного слоя, имеем

$$\eta = -\frac{d\gamma}{dT}.$$

При критической температуре  $\frac{d\gamma}{dT} = 0$ . Следовательно, при критической температуре  $\eta = 0$ .

Так как на нисходящей ветви поверхностного натяжения  $\frac{d\gamma}{dT} < 0$ , то при температурах нисходящей ветви поверхностного натяжения энтропия положительна. Эти выводы уже были сделаны давно.

2. К этим свойствам я добавляю нижеследующие: при температуре максимума поверхностного натяжения  $\frac{d\gamma}{dT} = 0$ . Следовательно, при максимуме поверхностного натяжения энтропия поверхностного слоя равна нулю.

Итак, энтропия имеет нулевое значение при двух различных температурах. Следовательно, при промежуточной температуре энтропия проходит через максимум.

Температурой максимума энтропии является температура перегиба кривой поверхностного натяжения. Для этой точки имеем, как указано во введении,  $\frac{d^2\gamma}{dT^2} = 0$  и, следовательно,

$$\frac{d\eta}{dT} = 0.$$

3. Прямолинейный участок восходящей ветви поверхностного натяжения характеризуется условием  $\frac{d\gamma}{dT} = \frac{\gamma}{T} = k$ , где  $k$  есть положительная по знаку константа, не зависящая от температуры.

Поэтому

$$\eta = -k = -\frac{\gamma}{T}.$$

Следовательно, при температурах прямолинейного участка восходящей ветви поверхностного натяжения энтропия отрицательна по знаку и постоянна по величине.

Обладающая вышеуказанными свойствами температурная кривая энтропии вычерчена на рисунке 1.

4. Полезно иметь в виду, что к полученным выше выводам можно прийти, исходя из основного уравнения поверхностного слоя Гиббс-Гельмгольца.

$$\gamma = u - T\eta \quad \text{или} \quad \eta = \frac{u - \gamma}{T}.$$

Если  $u > \gamma$ , то  $\eta > 0$ .

Если  $u = \gamma$ , то  $\eta = 0$ .

Если  $u < \gamma$ , то  $\eta < 0$ .

#### 4. Теплота образования поверхностного слоя

Из выше написанного основного уравнения поверхностного слоя получаем уравнение

$$q = u - \gamma,$$

в котором  $q$  есть скрытая теплота образования одного квадратного сантиметра поверхности.

Из этого уравнения получаем  $q > 0$ , когда  $u > \gamma$ , т. е. теплота поглощается при изотермическом образовании поверхности, когда полная энергия больше свободной энергии поверхности слоя.

Это уже известное положение. К нему добавим новые характеристики:

$$q = 0, \quad \text{когда} \quad u = \gamma,$$

т. е. при температуре максимума поверхностной энергии теплота изотермического образования поверхности равна нулю.

$$q < 0, \quad \text{когда} \quad u < \gamma,$$

т. е. при температурах восходящей ветви поверхностного натяжения при изотермическом образовании поверхности тепло выделяется. Это можно объяснить тем, что при этих температурах поверхностный слой имеет плотную упаковку молекул (I), при чем молекулы ориентированы, и слой получает кристаллическую структуру.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Павлов П. Н. — Этот сборник.
2. Einstein A. *Annal. d. Physick*, 4 F., 4. 513 (1901).

Профессор П. Н. ПАВЛОВ

## УПРУГОСТЬ ПАРА КАПЕЛЬ И ЗЕРЕН ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

### 1. Введение

Установленный мною максимум на кривой поверхностное натяжение — температура [1] дает повод рассмотреть вопрос об относительной упругости пара капель разной степени дисперсности в интервале от абсолютного нуля до критической температуры. Это становится необходимым еще и потому, что при выводе основного уравнения, связывающего упругость насыщенного пара капли и поверхностное натяжение, Р. Гельмгольтц допустил ошибку, которая осталась незамеченной до сих пор и повторяется авторами в разных дисциплинах, напр. в коллоидной химии, метеорологии и других.

### 2. Зависимость упругости насыщенного пара от степени дисперсности жидкости

1. Удельной поверхностью или степенью дисперсности я называю величину поверхности, которую имеет единица массы [2]. С этой точки зрения поверхность одного моля вещества есть его степень дисперсности. Я рассматриваю два состояния жидкости с массой в один грамм-моль: первое состояние в виде монодисперсных капель с общей свободной поверхностью  $s_1$  в равновесии с насыщенным паром давления  $p_1$ ; второе состояние — более мелкие монодисперсные капли с общей свободной поверхностью  $s_2$  и упругостью насыщенного пара  $p_2$ . Изотермический переход из первого во второе состояние я провожу по принципу Гесса, применяя четырехугольник, представленный на рисунке 1. Стрелки указывают направление превращений.

Три стадии превращения по стрелке часов таковы: первая стадия — капли 1 испаряются и превращаются в насыщенный пар давления  $p_1$ . Вторая стадия — моль насыщенного пара от давления  $p_1$  переводится к давлению  $p_2$ . Третья стадия — насыщенный пар давления  $p_2$  превращается в капли системы 2. Четвертая стадия против стрелки часов — прямой переход капель от удельной поверхности  $s_1$  к удельной поверхности  $s_2$ .

По сторонам четырехугольника на рисунке 1 обозначены тепловые эффекты превращений. Буквою  $\gamma$  обозначено поверхностное натяжение; буквою  $Q$  — теплота испарения одного моля жидкости без

учета теплоты образования поверхности; буквою  $q$  — скрытая теплота образования одного квадратного сантиметра поверхности. Поглощаемое тепло считается положительным, выделяемое тепло — отрицательным.  $U$  есть полная энергия поверхностного слоя каплей, связанная с  $\gamma$  и  $q$  уравнением

$$u = \gamma s + q s. \quad (1)$$

Согласно принципу Гесса имеем

$$\gamma(s_2 - s_1) + q(s_2 - s_1) = Q_1 - Q_2 - RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (2)$$

Так как

$$Q_1 = Q - q s_1 \quad \text{и} \quad -Q_2 = -Q + q s_2,$$

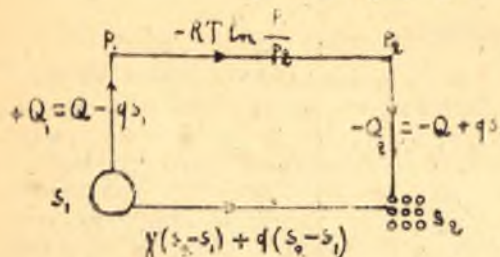


Рис. 1

то

$$Q_1 - Q_2 = q(s_2 - s_1).$$

Подставляя последнее уравнение в уравнение (2), получаем

$$RT \ln \frac{P_2}{P_1} = \gamma(s_2 - s_1). \quad (3)$$

Уравнение (3) дает связь между степенью дисперсности и упругостью пара. Из него видно, что если  $s_2 > s_1$ , то  $p_2 > p_1$ , т. е. при любой температуре большей упругостью пара обладает система каплей с большей степенью дисперсности.

Из уравнения (3) видно также, что при данной температуре  $\ln \frac{P_2}{P_1}$  пропорционально разности степеней дисперсности каплей. Уравнение (3) в первом приближении может быть заменено уравнением

$$\frac{P_2 - P_1}{P_1} = \frac{\gamma}{RT} (s_2 - s_1).$$

### 3. Зависимость упругости насыщенного пара от радиуса капли

Для решения поставленной задачи я использую уравнение (3). Буквою  $n$  я обозначаю число каплей, образованных одним молем жидкости, буквою  $\sigma$  — величину поверхности одной капли и буквою  $r$  — радиус капли. Тогда

$$s_2 = n_2 \sigma_2 = n_2 4 \pi r_2^2$$

$$s_1 = n_1 \sigma_1 = n_1 4 \pi r_1^2.$$

Следовательно,

$$s_2 - s_1 = 4 \pi n_2 r_2^2 \left( 1 - \frac{n_1 r_1^2}{n_2 r_2^2} \right). \quad (4)$$

Обозначая буквою  $M$  молекулярный вес, буквою  $m$  массу одной капли, буквою  $v$  объем одной капли и буквою  $\rho$  плотность жидкости, имеем

$$M = n_1 m_1 = n_2 m_2$$

и

$$n_1 \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho = n_2 \frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho,$$

откуда получается

$$n_1 r_1^3 = n_2 r_2^3 \quad \text{или} \quad \frac{n_1 r_1^2}{n_2 r_2^2} = \frac{r_2}{r_1}.$$

Вставляя последнее выражение в уравнение (4), имеем

$$s_2 - s_1 = 4 \pi n_2 r_2^2 \left( 1 - \frac{r_2}{r_1} \right)$$

или

$$s_2 - s_1 = 4 \pi n_2 r_2^3 \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) = 3 n_2 v_2 \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Так как  $n_2 v_2 =$  объем одного моля  $= \frac{M}{\rho}$ , то

$$s_2 - s_1 = \frac{3M}{\rho} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right). \quad (5)$$

Из уравнений (3) и (5) получаем

$$RT \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{3M\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad (6)$$

Для плоской поверхности  $r_1 = \infty$  и  $p_1 = \pi$ .

Следовательно, для характеристики капли радиуса  $r$  с упругостью пара  $p$  имеем

$$RT \ln \frac{p}{\pi} = \frac{3M\gamma}{\rho r}. \quad (7)$$

Так как в первом приближении  $\ln \frac{p}{\pi} = \frac{p - \pi}{\pi}$ , то уравнение (7) приводится к форме

$$p = \pi + \frac{3\gamma\rho_n}{r\rho}. \quad (8)$$

Здесь  $\rho_n$  есть плотность насыщенного пара над плоской поверхностью.

2. Первым автором, поставившим в 1886 г. вопрос о зависимости относительной упругости пара от радиуса капли, был Р. Гельмгольтц. [3].

Методом, который я описываю в следующей главе, он приходит к уравнению

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

В этом уравнении, кроме тех ошибок, которые указываются нами в следующей главе, допущена еще одна, а именно: в правую часть не введен молекулярный вес  $M$ . После этого исправления уравнение Гельмгольца получает вид

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2M\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

При сравнении этого уравнения с уравнением (6) видим, что в правой части ур. Гельмгольца стоит численный коэффициент 2, в то время как ур. (6) содержит коэффициент 3.

Исторически сложилось так, что неверным уравнением Гельмгольца стали пользоваться авторы разных дисциплин.

Так, уравнение в первоначальной форме приводится в первом издании капитального труда „Капиллярная химия“ Фрейндлиха [4]. Во втором издании Фрейндлих пользуется уравнением, исправленным на молекулярный вес [4].

Этим же уравнением Гельмгольца пользуются авторы в области коллоидной химии и метеорологии.

Еще более запутанным стал вопрос об упругости пара капель вследствие того, что авторы при решении этого вопроса стали ссылаться на уравнение Виллиама Томсона.

Поэтому необходимо проанализировать метод Гельмгольца и уточнить область применения уравнения Томсона.

#### 4. О работе Р. Гельмгольца

1. Гельмгольтц берет каплю радиуса  $r_1$ , имеющую величину поверхности  $0_1$  и упругость пара  $p_1$ , и каплю радиуса  $r_2$ , имеющую величину поверхности  $0_2$  и упругость пара  $p_2$ . От капли радиуса  $r_2$  он отбирает некоторую бесконечно малую массу жидкости  $dm$  и переносит ее на каплю радиуса  $r_1$ . При этом капля радиуса  $r_1$  увеличивает свою поверхность на  $+\frac{d0_1}{dm} dm$ , а капля радиуса  $r_2$  уменьшает поверхность на величину  $-\frac{d0_2}{dm} dm$ . Общее изменение величины поверхности двух капель равно  $\left(\frac{d0_1}{dm} - \frac{d0_2}{dm}\right) dm$ , а изменение поверхностной свободной энергии их равно

$$\gamma \left( \frac{d0_1}{dm} - \frac{d0_2}{dm} \right) dm.$$

Если величину поверхности  $0_1$  и  $0_2$  и массу  $dm$  выразить в функции радиусов и плотности жидкости  $\rho$ , то поверхностная свободная энергия двух капель изменяется на величину

$$\frac{2\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Эту правильно расчисленную величину Гельмгольтц совершенно неправильно считает равной  $RT \ln \frac{p_2}{p_1}$  и составляет неверное уравнение

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

Неправильность этого уравнения состоит, во-первых, в том, что правая часть уравнения отнесена к одному грамм-молю жидкости, а левая часть к одному грамму. Но если левую часть уравнения умножить на молекулярный вес  $M$ , то исправленное уравнение

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2M\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

все же остается неверным по второй причине.

Функция  $RT \ln \frac{p_2}{p_1}$  представляет максимальную работу превращения капель радиуса  $r_2$  в капли радиуса  $r_1$ .

Функция же  $\frac{2M\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$ , согласно рассуждению Гельмгольца, дает максимальную работу переноса вещества от капель радиуса  $r_2$  к каплям радиуса  $r_1$ . Эта последняя работа есть только часть первой. Поэтому неправильное уравнение Гельмгольца можно исправить, написав уравнение

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2M\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) + A,$$

где  $A$  есть положительная величина.

Сравнивая это уравнение с уравнением (6)

$$RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{3M\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right),$$

находим величину ошибки в уравнении Гельмгольца. Адам [5], Фрейндлих и другие авторы повторили ошибки Гельмгольца.

### 5. Об относительной растворимости капель и зерен разной величины

Уравнения (6) и (7) дают отчет также о растворимости капель или зерен некоторого вещества в каком-нибудь растворителе. Вместо упругости пара  $p$  следует брать в этом случае концентрацию насыщения  $c$ .

Уравнение (6) приобретает тогда форму

$$RT \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{3M\gamma}{\rho} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right).$$

В этом уравнении  $\gamma$  есть пограничное натяжение между каплей или зерном и раствором. В такой форме это уравнение было выведено Вильгельмом Оствальдом [6]. Уравнение Оствальда оспаривается без достаточных оснований Фрейндлихом, который считает более правильным вместо 3 поставить коэффициент 2, исходя из соображений Гельмгольца.

### 6. Об упругости пара жидкости, находящейся в капилляре

Вопрос об упругости пара капиллярно-заключенной воды и вопрос об упругости пара свободных капель являются двумя различными, хотя и близкими проблемами.

Упругость пара  $p$  свободных капель по сравнению с упругостью пара  $\pi$  плоской поверхности характеризуется уравнением (7)

$$RT \ln \frac{p}{\pi} = \frac{3M\gamma}{\rho r} \quad (7)$$

Упругость же пара жидкости, заключенной в капилляр радиуса  $r$  и совершенно смачивающей его стенки, дается уравнением Томсона

$$RT \ln \frac{p}{\pi} = \frac{2M\gamma}{\rho r} \text{ ур. Томсона.}$$

Это последнее уравнение получается из сопоставления уравнения Жюрена для поверхностного натяжения и гипсометрического уравнения Лапласа.

Оно впервые было получено Виллиамом Томсоном другим путем и представлено в форме, свободной от логарифма.

Деля уравнение (7) на уравнение Томсона, получаем связь между упругостью пара свободной капли и капиллярно-заключенной жидкости в форме уравнения

$$\lg \frac{p}{\pi} = 1,5 \lg \left( \frac{p}{\pi} \right)_{\text{Томсон}} \quad (11)$$

Для сравнения величин упругости пара, вычисленной по ур. (7) и по ур. Томсона, я использовал таблицу величин  $\left( \frac{p}{\pi} \right)_{\text{Томсон}}$  из книги Адама для воды при 20°.

Радиус капли в см.	$\frac{p}{\pi}$ Томсон	$\frac{p}{\pi}$
10 <sup>-4</sup>	1,001	1,0015
10 <sup>-5</sup>	1,011	1,0165
10 <sup>-6</sup>	1,114	1,1758
10 <sup>-7</sup>	2,95	5,0668

Таблица показывает, что ур. (7) и ур. Томсона приводят к одним и тем же значениям для крупных капель. Для мелких же капель коллоидного размера расхождения между  $\frac{p}{\pi}$  и  $\frac{p}{\pi}$  Томсона становятся весьма значительными.

Поэтому упругость пара свободных капель и зерен нужно рассчитывать по уравнениям (6), (7) и (8), а не по уравнению Томсона.

Между тем авторы коллоидной химии, химии поверхностных явлений, метеорологии и других дисциплин до сих пор в учении о свободных каплях пользуются уравнением Томсона. Такой, напр., подход мы находим в курсе метеорологии Оболенского [7].

### 7. Упругости пара капель и зерен при разных температурах

1. Из уравнения (3), написанного в форме

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\gamma}{RT} (s_2 - s_1),$$

видно, что при критической температуре, когда  $\gamma = 0$ ,  $p_2 = p_1$ , т. е. при критической температуре капли разных размеров имеют одинаковую упругость пара и находятся в состоянии равновесия друг с другом. Возникающие устойчивые полидисперсные системы дают начало существованию критических туманов.

Такою же особенностью характеризуется и критическая температура двух не вполне смешивающихся жидкостей, образующих эмульсию. Практически критические полидисперсные туманы существуют и при температурах вблизи критической.

2. При понижении температуры ниже критической  $\gamma$  увеличивается, вследствие чего  $\frac{p_2}{p_1}$  растет, достигает максимума при температуре максимума поверхностного натяжения и при дальнейшем пони-

жении температуры вплоть до абсолютного нуля  $\frac{p_2}{p_1}$  остается неизменным для данной величины  $s_2 - s_1$ , так как на восходящей ветви кривой поверхностного натяжения величина  $\frac{\gamma}{T}$  есть константа [1].

Поэтому полидисперсная система капель и зерен при температурах восходящей ветви и максимума поверхностного натяжения наименее устойчива: мелкие капли интенсивно испаряются, вследствие чего полидисперсная система превращается в монодисперсную.

### В Ы В О Д Ы

1. Относительная упругость насыщенного пара свободных капель радиуса  $r$  дается уравнением (7).

$$RT \ln \frac{p}{\pi} = \frac{3M\gamma}{\rho r}$$

Относительная упругость пара над свободной поверхностью жидкости, заключенной в капилляр радиуса  $r$ , дается уравнением Томсона.

$$RT \ln \frac{p}{\pi} = \frac{2M\gamma}{\rho r}$$

2. Авторы разных дисциплин неправильно применяют уравнение Томсона для характеристики свободных капель или пользуются неправильным уравнением Гельмгольца.

3. Относительная упругость насыщенного пара свободных капель со степенью дисперсности  $s_1$  и  $s_2$  в интервале от абсолютного нуля до критической температуры характеризуется уравнением (3).

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\gamma}{RT} (s_2 - s_1)$$

которое дает возможность сделать определенные заключения об изменении  $\frac{p_2}{p_1}$  с изменением температуры.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов П. Н. Этот сборник.
2. Павлов П. Н. Журнал Русского Химического Общества. 42, 1035, 1910.
3. R. v. Helmholtz. Annal. d. Physik und Chemie, N. F. 27, 523—524 (1886).
4. H. Freundlich. Kapillarchemie, 62, 1922, 47, 1909.
5. Н. К. Адам. Физика и химия поверхностей, 27—28, 1947.
6. W. Ostwald. Zeitschr. f. physik-chemie, 34, 503, 1900.
7. В. Н. Оболенский. Курс метеорологии, 226, 1944.

Профессор Э. К. ЛОПАТТО,

доктор технических наук

и доцент М. Л. ВАРЛАМОВ,\*

кандидат технических наук

### К ВОПРОСУ О СКОРОСТИ ГИДРОЛИЗА НИТРОЗЫ И ДЕСОРБЦИИ ОКИСЛОВ АЗОТА

Несмотря на наличие огромного экспериментального материала и значительных достижений в области интенсификации нитрозного процесса, до последнего времени не создано рациональной методики расчета аппаратуры (особенно её производственной части). Не определены и критерии для выбора оптимальных условий режима технологического процесса.

Отсутствие единой методики в исследованиях и большая несогласованность в данных различных авторов объясняется, с одной стороны, неясностью в вопросах кинетики отдельных стадий процесса, а с другой — попытками ограничиться указаниями на тот либо иной лимитирующий процесс, который должен определять суммарную скорость реакции.

Этот прием, широко применяющийся при технологических расчетах, сводит скорость суммарного процесса к скорости какой-либо реакции 1-го или 2-го порядка и с успехом может применяться лишь в тех случаях, где скорость одной из частичных реакций явно отлична от всех прочих. Во всех же случаях, когда скорости отдельных стадий являются сравнимыми, такой путь приводит к несоответствующим на практике результатам, тем более, что, по мере изменения концентрации компонентов, температуры и т. д., роль того либо иного лимитирующего процесса может меняться.

В наших предыдущих работах<sup>1)</sup> по изучению окисления сернистого газа в жидкой фазе мы, руководствуясь методом исключения, разобрали специфический случай окисления  $SO_2$  нитрозой в жидкой фазе и в атмосфере инертного газа, парализовав таким образом влияние кислорода воздуха на ряд реакций, могущих протекать параллельно с основной, нами изучаемой.

Естественно, что полученные таким методом данные не могут быть целиком применимы для расчета производственных процессов, но все же позволяют дать оценку влияния ряда факторов на скорость суммарного процесса.

\* В экспериментальной части работы принимала участие старший лаборант Л. И. Александрова.



В развитие прежних работ в настоящей статье дается математический анализ некоторых новых опытных данных и теоретических соображений, положенных нами в основу исследования процесса гидролиза нитрозы, совершенно неизученного кинетически. Между тем этот процесс неразрывно связан с рядом последовательно и параллельно идущих реакций, определяющих условия протекания многих его стадий.

## ГЛАВА I

## Кинетика и порядок реакций некоторых стадий нитрозного процесса

I. ДЕСОРБЦИЯ  $N_2O_3$ 

Кинетика физической десорбции  $N_2O_3$  изучалась К. Малиным и его сотрудниками<sup>2)</sup>. Стадиями, определяющими этот процесс, авторы считают гидролиз нитрозы и диффузию  $N_2O_3$  через газовую пленку. Результаты своих опытов Малин обрабатывал по формулам:

$$K = \frac{g}{a \cdot c}$$

где  $g$ —количество выделенного  $N_2O_3$  в гр/час.

$a$ —орошаемая поверхность в кв.

$c$ —молярная концентрация  $N_2O_3$  в жидкости, он пренебрегал при этом сопротивлением жидкой пленки и парциальным давлением  $N_2O_3$  в газе, что вполне допустимо для начальных стадий десорбции.

Данные опытов показали, что:

1. „ $K$ “—не зависит от плотности орошения (подтверждение незначительности сопротивления жидкой пленки).

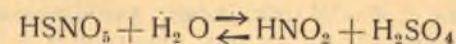
2. В условиях, тормозящих гидролиз (высокая концентрация  $H_2SO_4$  и низкая температура), „ $K$ “ не зависит от скорости газа, а при снижении концентрации кислоты проявляется зависимость, характерная для абсорбционных процессов.

3. „ $K$ “—растет менее, чем пропорционально концентрации нитрозы. Необходимо, однако, отметить, что первый вывод об отсутствии влияния на величину „ $K$ “ плотности орошения справедлив только для опытов с орошаемой трубкой и не может быть распространен на работу башен с насадкой, где с изменением плотности орошения значительно меняется коэффициент смачивания насадки. Кроме того, опыты К. Малина проведены без соблюдения теории подобия, так как выполнены при несоизмеримых с работой башен условиях линейной скорости газа (ничтожно малая скорость). А это может привести к совершенно иным результатам при исследовании этого процесса в более близкой к производственной обстановке.

Наконец, последний вывод авторов о влиянии концентрации  $N_2O_3$  на величину „ $K$ “ является неясным без анализа всех факторов, обуславливающих этот вывод.

Если бы лимитирующим был процесс диффузии, то „ $K$ “ не должно зависеть от концентрации  $N_2O_3$ , так как диффузионный процесс есть процесс 1-го порядка.

Если лимитирует гидролиз—реакция 1-го, либо 2-го порядка.



и „ $K$ “ при этом должно зависеть от нитрозности линейной. Наложение гидролизного равновесия на процесс диффузии привело бы к порядку реакции между 1-ым и 2-ым.

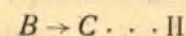
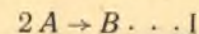
Как правильно замечают авторы, „ $K$ “ при этом будет возрастать менее, чем пропорционально концентрации  $N_2O_3$ .

Однако, сами авторы не замечают, что сделанный ими вывод находится в противоречии с их же данными, ибо кривые на графике „ $K$ “—%  $N_2O_3$  (рис. 5) оказываются вогнутыми и показывают более, чем пропорциональное влияние (рост тангенса угла наклона касательной при движении по точкам кривой).

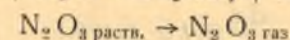
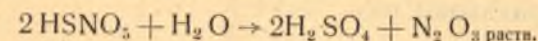
Такое резкое изменение влияния гидролиза не может быть объяснено только увеличением активности; остается предположить, что либо гидролиз нитрозы не является бимолекулярным процессом, либо гидролизное равновесие и расчет „ $K$ “ по усредненным значениям приводит для некоторого отрезка времени к вышеуказанному возрастанию роли  $N_2O_3$ .

Ввиду чрезвычайной важности процесса гидролиза не только для физической десорбции, но и для процесса кислотообразования, исследуем математически, что дает последнее предположение.

Рассмотрим кинетику консективных реакций такого типа:



Соответственно схеме протекания чистой десорбции по уравнениям:



Как известно, только в случае мономолекулярных реакций интегрирование приводит к элементарным функциям. Наличие одной либо двух бимолекулярных реакций уже заставляет обратиться к функциям высшего порядка. Однако возможна, как это покажем в дальнейшем, и более простая интерпретация.

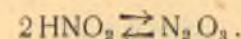
Для общей схемы реакций I и II возможны 3 случая:

*a* гидролизное равновесие

*б* скорость обратной реакции  $B \rightarrow A$  незначительна

*в* общий случай

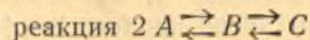
В принятой нами схеме „чистой десорбции“ под гидролизным равновесием следует понимать наличие равновесия между водой серной кислоты и азотистой кислотой в виде:



## ГИДРОЛИЗНОЕ РАВНОВЕСИЕ

Первая реакция  $2A \rightarrow B$  обратима, равновесие устанавливается практически почти мгновенно; вторая реакция  $B \rightarrow C$  необратима.

Введем следующие обозначения:



концентраций в начальный момент

$$a, b, c,$$

концентрации в данный момент ( $t$ ),

$$x, y, z.$$

В общем случае, учитывая обратимость реакций, можно написать следующие выражения для скорости реакций:

$$\frac{dz}{dt} = k_{BC}y - k_{CB} \cdot z \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dz} + \frac{dz}{dt} = k_{AB} \cdot x^2 - k_{BA} \cdot y. \quad (2)$$

Простота записи объясняется тем, что в качестве переменных ( $x, y, z$ ) выбраны текущие действительные концентрации веществ  $A, B, C$ , а для „ $a$ “ и „ $x$ “ приняты концентрации полимеризованных молекул.

Далее, из соображений материального баланса следует, что

$$a + b + c = x + y + z = C = \text{const.}$$

Для рассматриваемого случая протекания реакций ( $k_{CB} z = 0$ ) уравнения (1) и (2) принимают вид

$$\frac{dz}{dt} = k_{BC}y = ky \quad (3)$$

$$k_{AB}x^2 = k_{BA}y$$

$$x^2 = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} \cdot y. \quad (4)$$

Обозначим константу равновесия первой реакции

$$\frac{k_{BA}}{k_{AB}} = K',$$

тогда

$$x^2 = K' \cdot y. \quad (5)$$

Уравнения (2) и (5) являются основными для дальнейших расчетов.

Введем дополнительное обозначение

$$u = y + z,$$

что отвечает принятому допущению о мгновенном установлении равновесия, и определим „ $u$ “ как функцию  $t$ , т. е.

$$u = y + z = f(t), \quad (6)$$

используя уравнения (5), (6), (3) и выражение для материального баланса, получим:

$$\frac{du}{dt} = \frac{k(C-u)^2}{K' + 2(C-u)}. \quad (7)$$

Это уравнение может быть легко проинтегрировано при любом значении  $K'$

Разделяя переменные, имеем

$$du \frac{K' + 2(C-u)}{(C-u)} = k dt.$$

$$K' \int_{u_0}^u \frac{du}{(C-u)^2} + 2 \int_{u_0}^u \frac{du}{(C-u)} = k \int_0^t dt$$

$$2 \ln \frac{C-u_0}{C-u} + \frac{K'}{C-u} - \frac{K'}{C-u_0} = kt \quad (8)$$

установим, чему равно  $u_0$ , если принять, что в начальный момент ( $t=0$ ) концентрация вещества „ $c$ “ равна нулю, т. е.

$$z = c = 0$$

$$t = 0,$$

тогда

$$u_0 = (y + z) = b,$$

по уравнению (5) при  $t=0$

$$a^2 = K' b. \quad (9)$$

Кроме того,

$$C = a + b. \quad (10)$$

Комбинируя последние уравнения, получим

$$u_0 = b = C + \frac{K'}{2} - \sqrt{\frac{K'^2}{4} + K' C}. \quad (11)$$

Если  $K' = \infty$ , реакция практически направо не идет, получается неопределенность

$$u_0 = b = \infty - \infty.$$

Раскрытие этой неопределенности методом Лопиталь'я дает вполне очевидный результат

$$u_0 = b = 0,$$

если  $K' = 0$  — реакция необратима, то  $u_0 = b = C$ , производя подстановку (11) в (8), получим

$$2 \ln \frac{\sqrt{\frac{K'^2}{4} + K' C - \frac{K'}{2}}}{C - u} + \frac{K'}{C - u} + \frac{K'}{\sqrt{\frac{K'^2}{4} + K' C - \frac{K'}{2}}} = kt. \quad (12)$$

Это есть искомое решение  $f(u, t) = 0$  при постоянных заданных  $K'$ ,  $k$  и  $C$ .

Уравнение (12) не может быть решено относительно „ $u$ “.

Полагая  $K' = 0$  из уравнения (12), получим:

$$2 \ln \frac{0}{C - u} + 0 - 0 = kt$$

при любом значении  $t$ .

Стало быть, обязательно при  $K' = 0$  должна иметь место неопределенность

$$2 \ln \frac{0}{0} = kt.$$

Но это означает, что  $C = u$  (нитроза  $\text{NSNO}_3$  мгновенно разлагается).

В силу доказанного, даже для частного случая, когда не имеет места из выражения (7) дифференц. уравнение

$$\frac{du}{dt} = \frac{k}{2}(C - u),$$

всякое решение этого уравнения может рассматриваться лишь как приближенное при малом значении  $K'$ .

Теперь определим значение функции  $(z, t) = 0$  (концентрация вещества „ $C$ “ как функция времени).

Для этого проведем точное интегрирование выведенного нами ранее дифференциального уравнения (3)

$$\frac{dz}{dt} = ky.$$

Принимая во внимание уравнение (5) и уравнение материального баланса

$$\begin{aligned} C &= x + y + z \\ x^2 &= K' y, \end{aligned}$$

исключаем из них ( $x$ )

$$C = \sqrt{K' y} + z + y. \quad (13)$$

Откуда 
$$y + \sqrt{K' y} = C - z \quad (13a)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{y} &= -\frac{\sqrt{K'}}{2} + \sqrt{\frac{K'}{4} + C - z} \\ y &= \left[ \sqrt{\frac{K'}{4} + C - z} - \frac{\sqrt{K'}}{2} \right]^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Производим подстановку (14) в (3)

$$\frac{dz}{dt} = k \left( \sqrt{\frac{K'}{4} + C - z} - \frac{\sqrt{K'}}{2} \right)^2. \quad (15)$$

Для интегрирования положим

$$p = \sqrt{\frac{K'}{4} + C - z} - \frac{\sqrt{K'}}{2}, \quad (15a)$$

откуда

$$dp = \frac{dz}{2\sqrt{\frac{K'}{4} + C - z}},$$

но

$$\sqrt{\frac{K'}{4} + C - z} = p + \frac{\sqrt{K'}}{2}.$$

Тогда

$$dp = -\frac{dz}{2p + \sqrt{K'}}$$

или

$$dz = -(2p + \sqrt{K'}) dp. \quad (16)$$

Подставляя уравнение (16) в (15) и преобразовывая

$$\left( \frac{2}{p} + \frac{\sqrt{K'}}{p^2} \right) dp = -kt. \quad (17)$$

Это уравнение может быть легко проинтегрировано

$$-2 \ln \frac{p}{p_0} + \sqrt{K'} \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{p} \right) = -kt. \quad (18)$$

Если

$$p = \sqrt{\frac{K'}{4} + C - z} - \frac{\sqrt{K'}}{2}, \quad (18a)$$

то

$$p_0 = \sqrt{\frac{K'}{4} + C} - \frac{\sqrt{K'}}{2}, \quad (19)$$

так как  $\begin{matrix} Z=0 \\ t=0 \end{matrix}$  по условию.

Подставив (15а) и (19) в уравнение (13), будем иметь

$$\ln \frac{\sqrt{\frac{K'}{4} + C} - \frac{\sqrt{K'}}{2}}{\sqrt{\frac{K'}{4} + C} - z - \frac{\sqrt{K'}}{2}} + \frac{\frac{\sqrt{K'}}{2}}{\sqrt{\frac{K'}{4} + C} - z - \frac{\sqrt{K'}}{2}} - \frac{\frac{\sqrt{K'}}{2}}{\sqrt{\frac{K'}{4} + C} - \frac{\sqrt{K'}}{2}} = kt. \quad (20)$$

Если для сокращения записи положить

$$\frac{K'}{4} = k_0 \quad \text{и} \quad \frac{\sqrt{K'}}{2} = \sqrt{K_0},$$

то

$$\ln \frac{\sqrt{\frac{C}{k_0} + 1} - 1}{\sqrt{\frac{C-z}{k_0} + 1} - 1} + \frac{1}{\sqrt{\frac{C-z}{k_0} + 1} - 1} - \frac{1}{\sqrt{\frac{C}{k_0} + 1} - 1} = kt. \quad (21)$$

При  $k_0 = \frac{K'}{4} = 0$  уравнение (21) значительно упрощается и приводится к виду

$$\ln \frac{C}{C-z} = kt$$

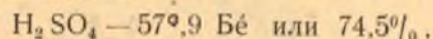
или

$$z = C(1 - e^{-kt}). \quad (22)$$

Выведенные здесь и в дальнейшем уравнения при наличии экспериментальных данных о численных значениях  $K'$  и  $K$  могут дать ряд интересных соотношений для анализа процесса эксорбции окислов азота из нитрозы при различных условиях и допущениях о ходе реакций, сопровождающих этот процесс. Ввиду отсутствия других, определим по имеющимся опытным данным  $K$  Малина значения  $f(z, t) = 0$  т. е. концентрацию вещества „С“ как функцию времени, пользуясь уравнениями (21) и (22).

Разберем сначала более простой случай, когда не имеет места обратная реакция  $B \rightarrow 2A$ , что отвечает условиям уравнения (22).

По графику рис. 8 вышеупомянутой работы Малина принимаем следующие исходные данные:



температура— $50^{\circ}\text{C}$ .

Общая нитрозность— $0,65$  кг. моль/ $\text{м}^3$   $\text{N}_2\text{O}_3$  или  $1,31$  кг. моль/ $\text{м}^3$   $\text{HSNO}_2$ .

$K = 167$  (экспериментально по Малину). Здесь уместно отметить, что пользование уравнением Малина приводит к неудачному выбору размерности для коэффициента скорости эксорбции, так как

$$K = \frac{g}{a \cdot c} = \frac{\text{гр.}}{\text{час. м}^2} \cdot \frac{\text{гр. литр.}}{\text{гр. моль}} \quad (а)$$

В то время как запись этого же выражения в несколько иной форме

$$K = \frac{\text{кг. моль м}^3}{\text{час. м}^2 \cdot \text{кг. моль}} = \frac{\text{м}}{\text{час}} \quad (б)$$

дает обычную размерность для выражения коэффициентов массопередачи.

Так как абсолютное значение правой части выражений (а) и (б) для размерности коэффициента эксорбции будет неизменным при выражении концентрации в гр. моль/литр. или кг. моль/ $\text{м}^3$ , то для перехода к размерности уравнения (б) достаточно  $\frac{\text{гр}}{\text{час. м}^2}$  уравнения (а) поделить на 1000 и молекулярный вес  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Следовательно, численная величина „ $K$ “ в новой размерности для разбираемого примера будет:

$$K = \frac{167}{1000 \cdot 76} = 0,0022 \frac{\text{м}}{\text{час}}$$

В качестве исходной нитрозности „С“ в уравн. (22) принимаем общее содержание  $\text{N}_2\text{O}_3$  в нитрозе в кг. моль/ $\text{м}^3$  т. е.  $0,65$ , ибо решение уравнения (22) должно дать „ $z$ “—концентрацию десорбированной из раствора  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

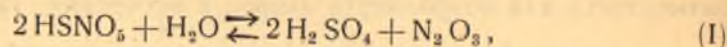
Подставляя таким образом в качестве исходных величин  $C = 0,65$  и  $K = 0,0022$ , находим для различных значений  $t$  соответствующие значения  $z$ . Результаты вычислений даны в табл. № 1 на графике рис. 1. Как и следовало ожидать при  $K = 0$ , т. е. при отсутствии обратной реакции, изменение  $z$ , как  $f(t)$  идет строго по прямой. Тангенс угла ее наклона характеризует скорость процесса чистой десорбции. Все количество гидролизировавшей нитрозы десорбирует в виде  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Теперь проанализируем те же данные, пользуясь полным уравнением (21) с учетом скорости обратной реакции, т. е. введя значения константы равновесия. К сожалению, в литературе нет данных о численных значениях констант равновесия гидролиза нитрозы.

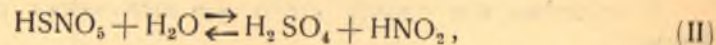
Поэтому, для вычисления константы равновесия воспользуемся данными проф. Ададунова в его работе по зависимости электропроводности нитрозы от степени гидролиза.

Кроме того, необходимо иметь в виду, что численные значения констант равновесия могут иметь различную величину в зависимости от принятия того либо иного механизма, отображающего процесс гидролиза.

В самом деле гидролиз нитрозы в условиях изучения десорбции окислов азота может быть представлен следующим суммарным уравнением:



и при рассмотрении гидролиза нитрозы как первой стадии в цепи реакций окисления  $\text{SO}_2$  в жидкой фазе этот процесс должен рассматриваться несколько иначе:



константа равновесия, по К. Малину, для (I) уравнения будет равна

$$K_I = \frac{[\text{N}_2\text{O}_3][\text{H}_2\text{SO}_4]^2}{[\text{HSNO}_2]^2 \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

или, учитывая, что концентрации  $\text{N}_2\text{O}_3$  и  $\text{HSNO}_2$  в состоянии равновесия

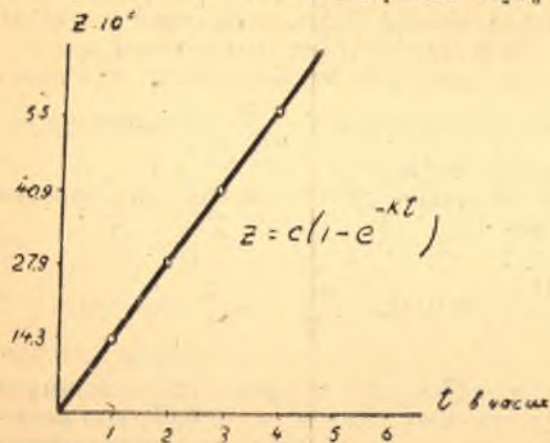


Рис. 1

Таблица I

t в час	Z	% де- сорбции
10	0,0143	2,2
20	0,0279	4,3
30	0,0409	6,3
40	0,055	8,4

весия будут определяться количеством, или концентрацией гидролизированных молекул нитрозы будем иметь:

$$K_I = \frac{\alpha}{2n|1-\alpha|^2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]^2}{[\text{H}_2\text{O}]}, \quad (\text{A})$$

где  $\alpha$  — доля гидролизированных молекул,  
 $1 - \alpha$  — доля негидролизированных молекул,  
 $n$  — общая нитрозность.

Соответственно, для уравнения (II) при тех же обозначениях получим

$$K_{II} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}]}. \quad (\text{B})$$

Таким образом при рассмотрении процесса гидролиза нитрозы под углом зрения предыдущего изложения и математической интерпретации явления чистой десорбции окислов азота, степень гидролиза должна зависеть от нитрозности кислоты, и концентрация негидролизованной части должна расти медленнее, чем общая нитрозность.

Наоборот, при изучении гидролиза как процесса, ведущего к равновесию между  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HSNO}_2$ , степень гидролиза не должна зависеть от нитрозности, что находит свое подтверждение в цитированной выше работе Ададунова.

Учитывая изложенное, пользуясь уравнением (A), найдем для нашего случая расчета второго варианта зависимости  $z-t$  по формуле (21), при выбранных нитрозности и составе исходной кислоты, следующее значение константы равновесия

$$K' = \frac{0,4 \cdot 12,7^2}{(1-0,4)^2 \cdot 2 \cdot 1,31 \cdot 23,7} = 2,88$$

и

$$K_0 = \frac{K'}{4} = \frac{2,88}{4} = 0,72,$$

где 0,4 — степень гидролиза нитрозы 57,9° Бе при  $t = 40^\circ\text{C}$  и заданной нитрозности

12,7 — кг моли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в  $\text{m}^3$  исходной кислоты,

23,7 — тоже кг моли воды,

1,31 — общая нитрозность в кг моль/ $\text{m}^3$ ,

0,65 — то же по  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Необходимо отметить, что для выявления характера интересующей нас зависимости между  $z$  и  $t$ , абсолютное значение величины константы равновесия роли не играет. Вычисление констант равновесия в зависимости от различных факторов должно послужить темой отдельной работы.

Теперь, пользуясь принятыми исходными данными и найденной величиной  $K_0 = \frac{K'}{4}$ , задаваясь рядом значений  $z$  и вычисляя по формуле (21) соответствующие значения  $t$ , можно построить кривую  $z-t$ .

Приняв, например,  $Z = 0,1$  из уравнения (21), имеем

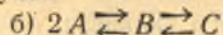
$$2,3 \lg \frac{\sqrt{0,65} + 1 - 1}{0,72} + \frac{1}{\sqrt{0,65 - 0,1} + 1 - 1} - \frac{1}{\sqrt{0,65} + 1 - 1} = \frac{0,0022 t}{2},$$

откуда  $t = 486,5$  часа.

В табл. № 2 приведем ряд значений аналогично рассчитанных  $z$  и  $t$ , а на графике рис. 2 дано построение соответствующей кривой. Здесь мы имеем уже иную зависимость и явное менее, чем пропорциональное, изменение концентрации или количества десорбированных окислов азота по времени, т. е. определенное торможение процесса.

Общей для обоих случаев является чрезвычайная длительность процесса десорбции в условиях опытов Малина, что было также подтверждено нами при изучении скорости выделения NO как конечного процесса при окислении SO<sub>2</sub> в жидкой фазе.

Рассмотрим второй случай



первая реакция 2-го порядка, реакции необратимы. Пользуясь выше-

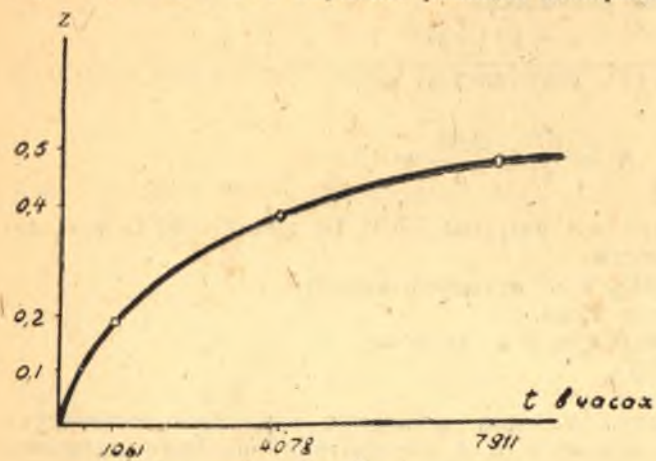


Рис. 2

Z	t час	% де-сорбции
0,1	486,5	15,4
0,2	1061,7	30,8
0,4	4078,2	61,5
0,5	7911,0	76,9

приведенными обозначениями концентраций, основными уравнениями (1) и (2)

$$\frac{dz}{dt} = k_{BC} \cdot y - k_{CB} \cdot z$$

$$\frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = k_{AB} \cdot x^2 - k_{BA} \cdot y$$

и уравнением материального баланса

$$a + b + c = x + y + z = C = \text{const},$$

можем написать для случая практически необратимых реакций следующие выражения:

$$\frac{dz}{dt} = k_{BC} \cdot y \quad (22a)$$

$$\frac{d(y+z)}{dt} = k_{AB} \cdot x^2 \quad (23)$$

Из уравнения материального баланса имеем

$$x = C - (y + z).$$

Произведем подставку в (23)

$$\frac{d(y+z)}{dt} = k_{AB} [C - (y+z)]^2 \quad (24)$$

Если положить  $u = y + z$ , то получим весьма простое дифференциальное уравнение

$$\frac{du}{dt} = k_{AB} (C - u)^2 \quad (25)$$

Интегрируя, находим:

$$\int_{b+c}^{y+z} \frac{du}{(C-u)^2} = k_{AB} \cdot \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C-u} \Big|_{b+c}^{y+z} = \frac{1}{C-(y+z)} - \frac{1}{C-(b+c)} = k_{AB} t, \quad (26)$$

так как по уравнению материального баланса

$$C = a + b + c,$$

то

$$C - (b + c) = a,$$

тогда

$$\frac{1}{C - (y + z)} - \frac{1}{a} = k_{AB} \cdot t.$$

Решая это уравнение относительно  $(y + z)$ , получим

$$y + z = C - \frac{a}{1 + a k_{AB} \cdot t} \quad (27)$$

Очевидно, что при

$$t = 0, \quad y + z = C - a = b + c$$

$$t = \infty, \quad y + z = C = a + b + c.$$

Для дальнейших расчетов нам необходимо уравнение (27), решенное относительно

$$y = C - \frac{a}{1 + a k_{AB} \cdot t} - z \quad (27a)$$

Теперь определим  $z = f(t)$ . Производим подстановку (27a) в (22a), Полученное уравнение можно привести к виду

$$\frac{dz}{dt} \pm \frac{k_{BC}}{P} \cdot z = k_{BC} \cdot C - \frac{k_{BC} \cdot a}{1 + a k_{AB} \cdot t} \quad (28)$$

или

$$\frac{dy}{dx} \pm Py = Q$$

т. е. обыкновенному линейному уравнению.

Подстановка  $y = u \cdot v$  (метод Бернулли) дает решение в общем виде

$$y = e^{-\int P dx} \left( \int Q e^{\int P dx} \cdot dx + c_1 \right). \quad (29)$$

В нашем случае

$$\int P dx = \int k_{BC} \cdot dt = k_{BC} \cdot t,$$

тогда

$$e^{\int P dx} = e^{k_{BC} \cdot t}$$

и

$$Q = k_{BC} \cdot C - \frac{k_{BC} \cdot a}{1 + a k_{AB} \cdot t}.$$

Следовательно,

$$z = e^{-k_{BC} t} \left\{ \int \left[ k_{BC} \cdot C - \frac{k_{BC} \cdot a}{1 + a k_{AB} \cdot t} \right] e^{k_{BC} t} \cdot dt + C_2 \right\}, \quad (30)$$

где  $c_2$  — постоянная интегрирования, а  $C = a + b + c$ .

Раскрывая скобки, получаем

$$z = (a + b + c) - a e^{-k_{BC} t} \int \frac{e^{k_{BC} t} \cdot k_{BC} \cdot dt}{1 + a k_{AB} \cdot t} + C_2 \cdot e^{-k_{BC} t}.$$

Введем обозначения

$$I = e^{-k_{BC} t} \int \frac{e^{k_{BC} t} \cdot k_{BC} \cdot dt}{1 + a \cdot k_{AB} \cdot t}$$

$$k_{BC} = k$$

$$\frac{k_{BC}}{a \cdot k_{AB}} = \frac{k}{a k_{AB}} = A \quad x = A + kt,$$

тогда

$$I = e^{-k_{BC} t} \int \frac{e^{k_{BC} t} \cdot k_{BC} \cdot dt}{1 + a k_{AB} \cdot t} = e^{-kt} \cdot \int \frac{e^{kt} \cdot k \cdot dt}{1 + \frac{k}{A} \cdot t}$$

$$I = A e^{-x} \int \frac{e^x \cdot dx}{x}. \quad (31)$$

Непосредственное решение этого интеграла невозможно, поэтому необходимо применить метод разложения в ряд, либо расчет произвести по соответствующим таблицам специальных функций, имеющимся, например, в книге Шпильрейна.

Из теории рядов известно, что

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2 \cdot 1} + \frac{x^3}{3 \cdot 1} + \frac{x^4}{4 \cdot 1} + \dots + \frac{x^m}{m \cdot 1},$$

тогда

$$\frac{e^x}{x} = \frac{1}{x} + 1 + \frac{x}{2 \cdot 1} + \frac{x^2}{3 \cdot 1} + \frac{x^3}{4 \cdot 1} + \dots + \frac{x^{m-1}}{m \cdot 1};$$

произведя интегрирование, получим

$$\int \frac{e^x \cdot dx}{x} = \ln x + x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{3 \cdot 3!} + \frac{x^4}{4 \cdot 4!} + \dots + \frac{x^m}{m \cdot m!};$$

следовательно,

$$I = A e^{-x} \left( \ln x + x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \dots + \frac{x^m}{m \cdot m!} \right). \quad (32)$$

Пользуясь этим уравнением и принятыми нами обозначениями, будем иметь следующее выражение для  $z$

$$Z = (a + b + c) - a A \cdot e^{-(A+kt)} \left[ \ln(A+kt) + (A+kt) + \frac{(A+kt)^2}{2 \cdot 2!} \right] + C_2 e^{-kt}. \quad (33)$$

Определим константу интегрирования из условия

$$z \Big|_{t=0} = C$$

$$C = (a + b + c) - a A e^{-A} \left( \ln A + A + \frac{A^2}{2 \cdot 2!} + \dots \right) + C_1,$$

откуда

$$C_1 = -(a + b) + a A e^{-A} \left( \ln A + A + \frac{A^2}{2 \cdot 2!} + \dots \right).$$

Произведя постановку найденного значения константы интегрирования в уравнении (33), будем иметь:

$$z = (a + b + c) - (a + b) e^{-kt} - \frac{a A}{A + kt} \cdot (A + kt) e^{-(A+kt)} \cdot \left[ \ln(A + kt) + (A + kt) + \frac{(A + kt)^2}{2 \cdot 2!} \right] + a A e^{-kt} \cdot e^{-A} \cdot \left( \ln A + A + \dots + \frac{A^2}{2 \cdot 2!} \dots \right). \quad (34)$$

Введем обозначение

$$\psi(x) = x \cdot e^{-x} \left( \ln x + x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \dots + \frac{x^m}{m \cdot m!} \right), \quad (34a)$$

эта функция весьма удобна, так как следует обратить внимание, что

$$\psi(0) = 0 \quad \text{и} \quad \psi(\infty) = 1$$

и тогда уравнение (34) может быть записано более просто

$$z = (a + b + c) - (a + b)e^{-kt} - a \left[ \frac{A}{A + \kappa t} \psi(A + \kappa t) - e^{-kt} \psi A \right]. \quad (35)$$

Рассмотрим частные случаи

- 1)  $t = 0 \quad z = c$
- 2)  $t = \infty \quad z = a + b + c$
- 3)  $A = e \quad A = \frac{\kappa}{a \cdot \kappa_{AB}}$

что возможно, когда скорость первой реакции значительно превосходит скорость второй, и тогда очевидно

$$z = (a + b + c) - (a + b)e^{-kt} = b + c - b'e^{-kt}. \quad (36)$$

4)  $A = \infty$ , первая реакция  $2A \rightarrow B$  практически не идет, тогда

$$z = (a + b + c) - (a + b)e^{-kt} - a(1 - e^{-kt}) = b + c - b'e^{kt} \quad (37)$$

т. е. "a" из уравнения полностью выпадает.

Рассмотрение частных случаев подтверждает правильность найденного решения согласно уравнению (35).

Уравнение (35) может иметь и несколько иной вид, если вместо  $\psi(x)$  ввести в расчет функцию  $f(x)$  по уравнению

$$f(x) = \ln x + x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \dots = \frac{\psi \cdot x}{x \cdot e^{-x}}. \quad (38)$$

В этом случае уравнение (35) преобразуется следующим образом

$$z = (a + b + c) - (a + b)e^{-kt} - aAe^{-(A+\kappa t)} [f(A + \kappa t) - f(A)]. \quad (39)$$

Это уравнение имеет более изящный вид, но менее удобно для пользования, так как

$$\begin{aligned} f(0) &= -\infty \\ f(\infty) &= +\infty. \end{aligned}$$

Так как  $f(x)$  непрерывно возрастающая функция, то всегда

$$f(A + \kappa t) > f(A),$$

откуда

$$\varphi(A, \kappa t) \geq 0,$$

и уравнения (35), (39) могут быть записаны следующим образом:

$$z = (a + b + c) - (a + b)e^{-kt} - a\varphi(A, \kappa t). \quad (40)$$

Функция  $\varphi(A, \kappa t)$  учитывает тормозящее влияние первой реакции ( $2A \rightarrow B$ ) на рост  $z$ . Если же эта реакция не оказывает торможения ( $\kappa_{AB} = \infty \quad A = 0$ ), то

$$\varphi(A, \kappa t) = 0$$

и тогда

$$z = (a + b + c) - (a + b)e^{-kt}. \quad (41)$$

Попутно здесь является уместным привести некоторые свойства, являющиеся существенными для построения кривой  $\varphi(x) - x$  при малых значениях  $x$ .

По определению

$$\psi(x) = x \cdot e^{-x} \left( \ln x + x + \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \dots + \frac{x^m}{m \cdot m!} \right)$$

очевидно, что если  $x$  очень мало ( $x \leq 0,01$ ), то

$$\psi(x) = x \ln x + x^2 \approx x \ln x$$

$$\left. \frac{d\psi(x)}{dx} = \ln x + 1 + 2x; \quad \frac{d\psi(x)}{dx} \right|_{x=0} = -\infty.$$

В таблице 3 даны численные значения  $\psi(x)$ , вычисленные по уравнению (34а) для различных значений  $x$ , а на рис. 3 показан ход соответствующей кривой.

Таблица 3

$\psi(x)$	$x$
-0,000	0
-0,001	0,0001
-0,007	0,001
-0,046	0,01
-0,200	0,1
-0,229	0,2
-0,196	0,3
-0,127	0,4
-0,035	0,5
+0,063	0,6
+0,169	0,7
-	0,8
-	0,9
+0,485	1,0

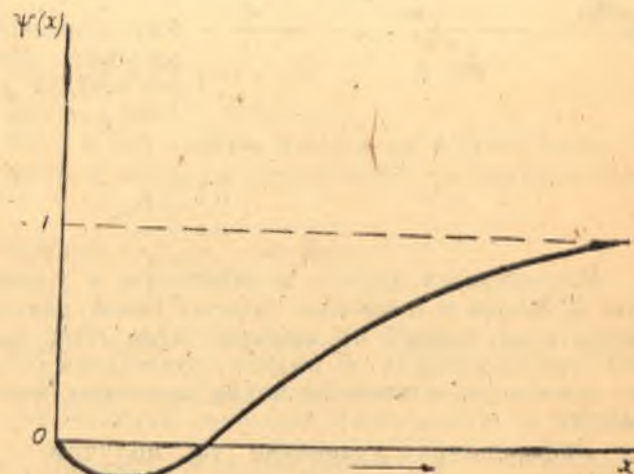


Рис. 3. Вероятный ход кривой  $\Psi(x) - x$

Данные таблицы 3 с учетом замечаний о функции  $\psi(A, \kappa t)$  к уравнению (40) позволяют установить абсолютное значение тормозящего влияния первой реакции на десорбционный процесс.



## с) ОБЩИЙ СЛУЧАЙ

$2A \rightleftharpoons B$  и  $B \rightleftharpoons C$ , т. е. обе реакции обратимы. Математическое решение этой задачи значительно сложнее предыдущих, и, вообще говоря, проведение ее целесообразно лишь в том случае, если при обработке опытных данных окажется в этом прямая необходимость.

Наоборот, исследование кривой  $z-t$  при различных экспериментальных данных дает ключ к определению скорости первой реакции  $-\kappa_{AB}$ .

Однако, и в этом случае анализ конечного уравнения (39) является также чрезвычайно громоздким и поэтому целесообразнее исходить из основных дифференциальных уравнений.

Если положить  $b=c=0$ , и так как  $C-a=b+c$ , то  $C=a$  и ввести обозначения  $\kappa_{AB}=\kappa_1$  и  $\kappa_{BC}=\kappa_2$ , то уравнение (27b) примет вид

$$\frac{dz}{dt} = \kappa_2 \left( a - \frac{a}{1 + a\kappa_1 t} - z \right), \quad (42)$$

и это последнее при вводе обозначения  $\xi = \frac{z}{a}$  принимает еще более простой вид

$$\frac{d\xi}{dt} = \kappa_2 \left( \frac{a\kappa_1 t}{1 + a\kappa_1 t} - \xi \right). \quad (43)$$

Исследование этого уравнения показывает существование точки перегиба для кривой в координатах  $\xi-t$ , как это изображено на рис. 4.

В самом деле, в начальный момент  $t=0$   $\xi=0$  и, следовательно,

$$\frac{d\xi}{dt} = 0.$$

Рассматривая первую производную в уравнении (43) как некоторую функцию и применяя теорему Коши, находим, что должна существовать на кривой по крайней мере одна точка, где производная этой производной, т. е. вторая производная будет равна нулю, а первая производная имеет значение максимум, что отвечает ходу кривой рис. 4.

Дифференцируя уравнение (43), получим

$$\begin{aligned} \frac{d^2\xi}{dt^2} &= \kappa_2 \left[ \frac{d(a\kappa_1 t)}{dt(1+a\kappa_1 t)} - \frac{d\xi}{dt} \right] \\ \frac{d^2\xi}{dt^2} &= \kappa_2 \left[ \frac{a\kappa_1}{(1+a\kappa_1 t)^2} - \frac{d\xi}{dt} \right], \end{aligned} \quad (44)$$

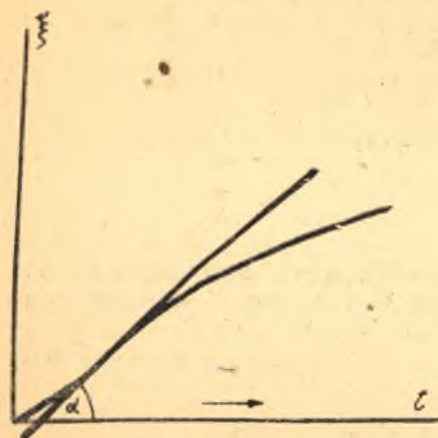


Рис. 4

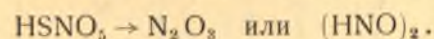
а точка перегиба

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = 0 = \kappa_2 \left[ \frac{a\kappa_1}{(1+a\kappa_1 t_{max})^2} - \left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{max} \right]$$

или окончательно

$$\left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{max} = \frac{a\kappa_1}{(1+a\kappa_1 t_{max})^2}; \quad (45)$$

так как  $\left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{max}$  и  $t_{max}$  находятся экспериментально, то уравнение (45) позволяет вычислить константу скорости первой реакции



Вводя обозначения

$$\left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{max} = Q \text{ и } t_{max} = \tau,$$

получим квадратное уравнение

$$Q = \frac{a\kappa_1}{(1+a\kappa_1\tau)^2},$$

решение коего дает

$$\kappa_1 = \frac{1 - 2\tau \cdot Q \pm \sqrt{1 - 4\tau \cdot Q}}{2a\tau^2 \cdot Q}. \quad (46)$$

Таким образом, основным является определение на опытной кривой  $\xi-t$

значений  $\left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{max}$  и  $t_{max}$ .

Производная  $\left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{max}$  может быть определена графическим дифференцированием, либо например по формуле Стирлинга.

При графическом определении проводят касательную к кривой в точке перегиба и по тангенсу угла находят  $\left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{max}$  и соответственно  $t_{max}$ .

Так как трудно провести касательную в точке перегиба, то такой способ недостаточно точен. Ему следует предпочесть метод Стирлинга: на экспериментальной кривой находят  $(\xi)$  для ряда последовательных значений  $(t)$ , а затем определяют конечные разности пер-

вого, второго и т. д. порядка, записывая результаты отсчета в такой форме (табл. 4):

Таблица 4

$\tau$	$\xi$	$\Delta'$	$\Delta''$	$\Delta'''$
$\tau_{-3}$	$\xi_{-3}$			
$\tau_{-2}$	$\xi_{-2}$	$\Delta'_{-3}$	$\Delta''_{-3}$	
$\tau_{-1}$	$\xi_{-1}$	$\Delta'_{-2}$	$\Delta''_{-2}$	$\Delta'''_{-3}$
$\tau_0$	$\xi_0$	$\Delta'_{-1}$	$\Delta''_{-1}$	$\Delta'''_{-2}$
$\tau_1$	$\xi_1$	$\Delta'_0$	$\Delta''_0$	$\Delta'''_{-1}$
$\tau_2$	$\xi_2$	$\Delta'_1$		

где  $\tau_0$  — значение  $\tau$  для которого определяются  $\frac{d\xi}{d\tau}$   
 $\tau_{-1} \tau_{-2} \tau_{-3} \xi_{-1} \xi_{-2} \xi_{-3}$  — предыдущее значение  $\tau$  и  $\xi$ ,  
 $\tau_1 \tau_2 \xi_1 \xi_2$  — последующие значения  $\tau$  и  $\xi$ .

После этого расчет производится по уравнению (а), основанному на интерполяционной формуле Стирлинга, которая сравнительно с другими формулами дает лучшие результаты вначале интервала, что для нас представляло интерес

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1}{h} \left[ \frac{\Delta'_0 + \Delta'_{-1}}{2} - \frac{1}{6} \frac{\Delta'''_{-1} + \Delta''_{-2}}{2} \right], \quad (a)$$

выбрав

$$h = t_2 - t_1 = t_3 - t_2 - \dots$$

и ограничиваясь первыми двумя членами.

По формуле (а) находят ряд значений  $\frac{d\xi}{d\tau}$  и сопоставляют их.

Точка перегиба будет соответствовать  $\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)_{max}$ .

Как показали наши исследования, точка перегиба лежит близко к началу координат, и поэтому число вычислений для ее определения не будет большим.

Определение значения  $k_1$  может быть также проведено методом графического интегрирования. Если „а“ — начальная концентрация вещества А, а „z“ текущая концентрация вещества С, то количество непрореагировавшего вещества будет (а - z). Так как согласно предположению реакция бимолекулярна, то можем записать, что скорость образования вещества С равна

$$\frac{dz}{dt} = k_1 (a - z)^2.$$

Умножая числитель и знаменатель на  $a^2$ , получим

$$\frac{dz}{dt} = \frac{k_1 \cdot a^2 (a - z)}{a^2}$$

или

$$\frac{dz}{dt} \cdot \frac{1}{a} = k_1 \cdot a \left( \frac{a - z}{a} \right)^2. \quad (47)$$

Учитывая из предыдущего, что

$$\xi = \frac{z}{a} \text{ или } \frac{a - z}{a} = 1 - \frac{z}{a} = 1 - \xi$$

и

$$(1 - \xi)^2 = \left( \frac{a - z}{a} \right)^2$$

а также, что

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{dz}{dt} \cdot \frac{1}{a},$$

можем уравнение (47) записать в таком виде

$$\frac{d\xi}{dt} = k_1 a (1 - \xi)^2. \quad (47a)$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим окончательно

$$\int \frac{d\xi}{(1 - \xi)^2} = k_1 a \int dt + C_1,$$

откуда

$$k_1 = \frac{\int \frac{d\xi}{(1 - \xi)^2}}{a \int dt} + C_1$$

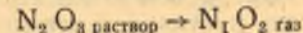
$$k_1 = \frac{1}{a} \left| \frac{1}{1 - \xi} \right|_{\xi_1}^{\xi_2} \quad (48-II)$$

$k_1$  по уравнению (48-II) может быть найдено графическим интегрированием.

ГЛАВА II

Экспериментальное определение скорости гидролиза нитрозы

Как это вытекает из всего вышеизложенного анализа процесса гидролиза нитрозы, если при экспериментальном исследовании эксорбции окислов азота достаточно увеличить удельную поверхность раздела фаз газ—жидкость, то влияние второй стадии процесса



может быть сведено к минимуму. Таким образом окажется возможным достаточно надежно определить скорость первой реакции, т. е. гидролиза.

Исходя из этих соображений, нами вместо трубки с орошаемыми стенками десорбция окислов азота проводилась путем барботажа тока инертного газа (азота) через слой кислоты, залитой в обычный фильтр Шотта № 1. Нитроза готовилась на отдельной установке путем поглощения  $N_2O_3$ , полученной из окиси азота, кислотой нужной концентрации. Окись азота получалась при взаимодействии нитрита натрия

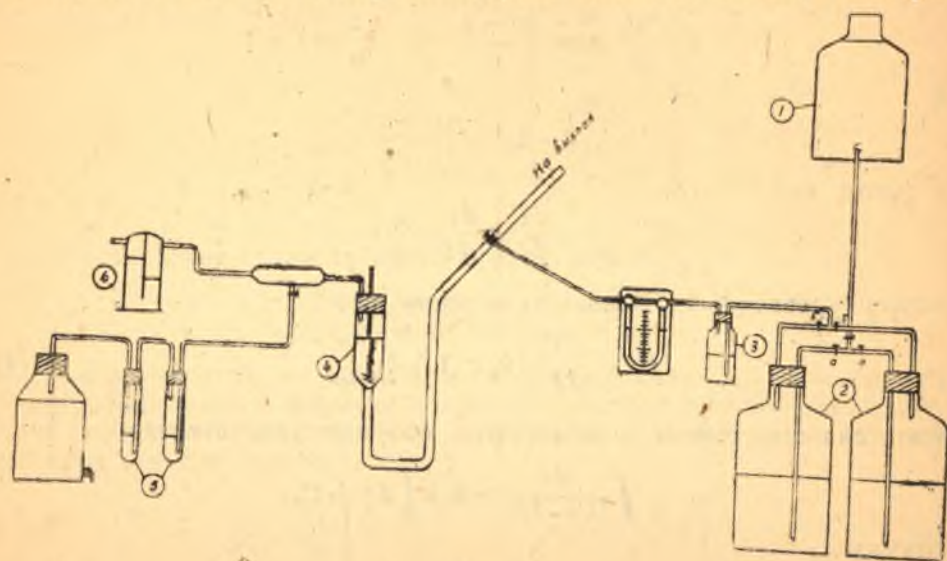


Рис. 5

с подкисленным раствором сульфата закиси железа, газ промывался в дрекелях раствором  $FeSO_4$  и  $KOH$ .

Дозировка окиси азота и воздуха осуществлялась с помощью реометров с таким расчетом, чтобы степень окисления окиси азота не была больше 0,5.

На рис. 5 показана схема установки для изучения скорости десорбции окислов азота.

Из напорного баллона (1) с постоянным уровнем жидкости вода поступала по трубке через краны (а) в два параллельно включенные стеклянные баллона (2), наполненные азотом.

Азот для заполнения баллонов получался нагреванием смеси нитрита натрия и сульфата аммония и очищался промывкой едким кали.

Азот вытеснялся водой и при открытых кранах (6) поступал сначала в склянку Тищенко (3) с серной кислотой, а затем в реометр и термостат, где до поступления в воронку Шотта (4) проходил стеклянный змеевик для подогрева и небольшой барботер (не показанные на рисунке) с кислотой одинаковой концентрации с залитой в фильтр Шотта для получения газа постоянной влажности. Выходящий из во-

ронки Шотта газ поступал, в зависимости от условий эксперимента, на анализ эвакуированными колбами, либо в систему попарно и последовательно соединенных поглотителей (5) с серной кислотой так, что регулируя соответствующими кранами, газ можно было направлять по очереди в любую пару поглотителей. Кроме того, чтобы иметь возможность составлять баланс окислов азота по установке и тем самым проверять качество работы, на выходе газа было поставлено два последовательно соединенных дрекеля с крепкой серной кислотой (6). Таким образом, те окислы азота, которые не расходовались на анализ, улавливались этими поглотителями и анализировались. В конце каждого опыта составлялся баланс окислов азота по установке.

Анализ кислоты поглотителей производился так: кислота из пары поглотителей смешивалась и на анализ отбирались  $5\text{ см}^3$  при применении  $0,1\text{ N KMnO}_4$ , или  $1\text{ см}^3$  при  $0,01\text{ N}$  перманганата с параллельным определением в двух пробах. Каждая проба обрабатывалась методом двойного титрования, т. е. к горячему подкисленному и разбавленному раствору  $10\text{ см}^3\text{ KMnO}_4$  прибавлялась исследуемая нитроза, затем вводился раствор щавелевокислого натрия ( $10\text{ см}^3$ ) той же нормальности, избыток которого оттитровывался снова перманганатом.

Суммируя расход перманганата (первые  $10\text{ см}^3$  + расход на обратное титрование) и вычитая прибавленное количество щавелевокислого натрия, находим расход перманганата на титрование пробы нитрозы. По общему расходу прососанного через поглотитель газа (замеренному с помощью аспиратора и приведенному к нормальным условиям) и данным титрования проб кислоты из поглотителей вычислялось общее содержание  $N_2O_3$  в  $\text{см}^3$  в литре газа в заданные моменты времени.

Фиксируя одновременно расход газа, поступающего на фильтр Шотта по реометру, можно было вычислить количество  $\text{см}^3\text{ N}_2O_3$ , десорбированных от начала опыта и за определенные интервалы времени  $\Delta\tau$ .

Для построения по этим данным кривой в координатах  $\xi - \tau$  существенным является определение величины „а“, т. е. начальной концентрации вещества А. Так как количество десорбированной  $N_2O_3$  нами определялось в  $\text{см}^3$ , то и начальную концентрацию нитрозы удобнее всего выражать в  $\text{см}^3\text{ N}_2O_3$  во всем объеме нитрозы, взятой для опыта и залитой в фильтр Шотта.

В табл. № 5 приведены данные для построения кривой в координатах  $\xi - \tau$  для одного из опытов.

Данные табл. 5 нанесены на график рис. 6.

Пользуясь графиком рис. 6, по углу наклона касательной к кривой в точке перегиба находим:

$$\operatorname{tg} \alpha = \left( \frac{d\xi}{d\tau} \right)_{\max} = 0,425 \cdot n = 0,425 \cdot 0,1 = 0,0425,$$

где  $n$  — есть отношение масштабов.

Абсцисса точки касания дает  $\tau_{\max} = 2,6$  мин.

Опыт № 1 ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ Таблица 5

Залито нитрозы в фильтр Шотта 10 см<sup>3</sup>

$\frac{\%}{\%}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 69,6  
 $\frac{\%}{\%}$  N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . . . 2,7  
 $\alpha = 134,4 \text{ см}^3$   
 $t^\circ \text{ термостата} + 30^\circ\text{C}$

Время в минутах		Расход газа в см <sup>3</sup> /мин. 0° 760 м	См <sup>3</sup> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в литре газа	Выделилось N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$\xi \cdot \frac{z}{a}$
От начала	$\Delta \tau$			За $\Delta \tau$ см <sup>3</sup>	От начала см <sup>3</sup>	
1	1	446	10,28	4,58	4,58	0,034
2	1	446	10,10	4,50	9,08	0,068
4	2	446	9,85	8,66	17,74	0,132
5	1	446	8,06	3,6	21,34	0,16
8	3	446	7,53	10,2	31,6	0,237
14	6	446	7,01	17,94	49,58	0,37
18	4	446	4,61	8,2	57,74	0,435
20	2	446	4,54	4,02	61,76	0,466

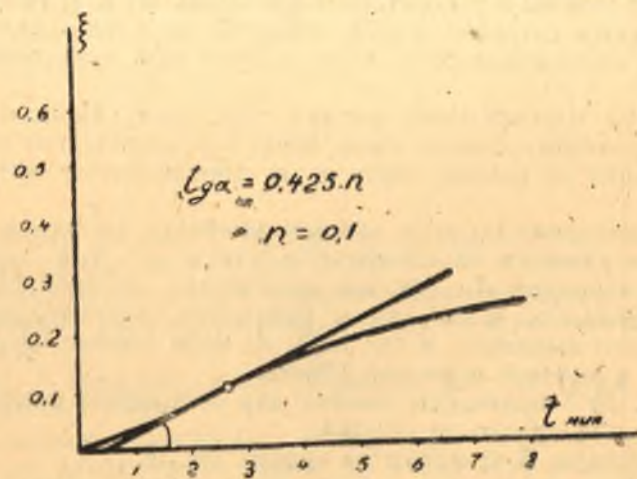


Рис. 6

В таблице 6 и 7 приведены аналогичным образом полученные данные для построения кривых ( $\xi - \tau$ ) для других серий опытов, а на рис. 7 и 8 показаны соответствующие графики и значения  $\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)_{max}$  и  $\tau_{max}$ , найденные по углу наклона касательной в точке перегиба кривой к оси абсцисс.

Опыт № 2 ПОСТРОЕНИЕ КРИВОЙ  $\xi - \tau$  Таблица 6

Залито нитрозы в фильтр Шотта 10 см<sup>3</sup>

$\frac{\%}{\%}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> . . . . . 77 $\frac{\%}{\%}$   
 $\frac{\%}{\%}$  N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . . . 2,42  
 $\alpha = 121,3 \text{ см}^3$   
 $t^\circ \text{ термостата } 90^\circ\text{C}$

Время в минутах		Расход газа в см <sup>3</sup> /мин. 0° и 760 мм	См <sup>3</sup> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в литре газа	Выделилось N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$\xi = \frac{z}{a}$
От начала	$\Delta \tau$			За $\Delta \tau$ см <sup>3</sup>	От начала см <sup>3</sup>	
2	2	490	3,58	3,515	3,515	0,024
5	3	490	3,08	4,525	8,04	0,0665
14	9	490	2,13	9,41	17,45	0,144
16	2	490	2,02	1,95	19,4	0,16
24	8	490	1,57	6,15	25,55	0,211
26	2	490	1,513	1,45	27,00	0,223
34	8	490	1,40	5,5	32,5	0,269
38	5	490	1,178	3,5	31,0	0,293
48	9	500	1,008	4,0	40,0	0,38
52	4	500	0,897	1,8	41,8	0,345
59	7	500	0,869	3,0	44,8	0,37
65	6	500	0,729	2,2	47,0	0,387

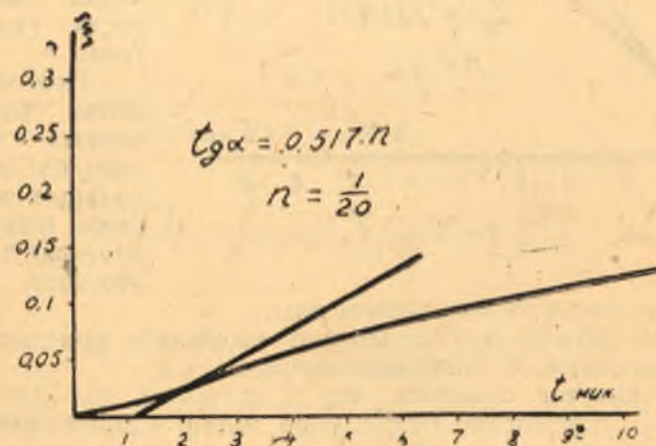


Рис. 7

Таблица 7

Время в минутах		Расход газа в см <sup>3</sup> /мин. 0° и 760 мм	См <sup>3</sup> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> на литр газа	Выделилось N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> см <sup>3</sup>		$\xi = \frac{z}{a}$
$\Delta \tau$	От начала			За $\Delta \tau$	От начала	
1	1	650	4,48	2,96	2,96	0,022
1	2	650	3,75	2,44	5,4	0,04
2	4	650	3,13	3,59	8,99	0,067
4	8	650	2,77	7,2	16,2	0,12
5	13	650	2,47	7,26	23,46	0,174
3	16	650	2,47	4,48	28,95	0,21
6	22	650	1,68	6,54	35,49	0,259

Во всех этих построениях характерным является нахождение точки перегиба кривой вблизи начала координат и отсюда—трудность ее графического определения и проведения к ней касательной. Вместе с тем, точность определения точки перегиба, а по ней  $\tau_{max}$  имеет решающее значение при вычислении абсолютного значения константы скорости гидролиза нитрозы.

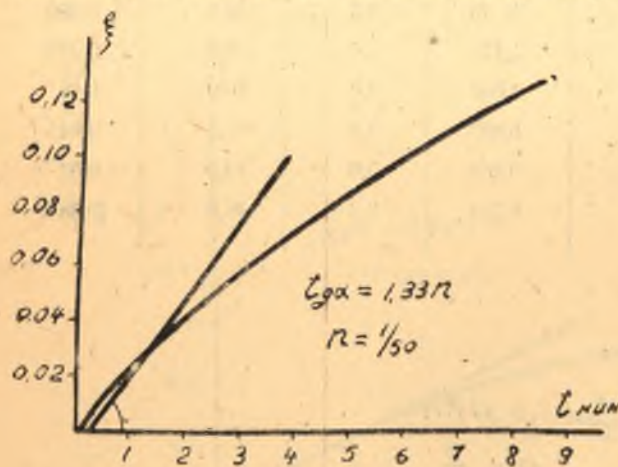


Рис. 8

Поэтому, применение более современных экспрессных методов анализа отходящих из барботера газов (напр. интерферометра) дало бы возможность получить

несравненно более точные результаты.

Данные табл. 5, 6, 7 позволяют вычислить константы скорости первой реакции, т. е. гидролиза нитрозы.

Здесь уместно отметить, что в то время, как для построения кривой  $\xi - \tau$  совершенно безразличен выбор единиц для выражения концентрации или количества ( $z$ ) и ( $a$ ), абсолютные значения „ $k$ “, вычисляемые по уравнению (46), зависят от способа выражения концен-

трации исходного вещества, т. е. нитрозы. Эту зависимость удобнее всего проследить, анализируя уравнение (47а)

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \kappa_1 a (1 - \xi)^2$$

или

$$\kappa_1 = \frac{\frac{dz}{d\tau}}{a \left(1 - \frac{z}{a}\right)^2} = \frac{\frac{dz}{d\tau}}{\frac{1}{a} (a - z)^2}$$

Принимая для дальнейших вычислений для ( $z$ ) и ( $a$ ) размерность

$$\frac{\text{см}^3 \text{ N}_2 \text{ O}_3,}{\text{см}^3 \text{ нитрозы}}$$

будем иметь

$$\kappa_1 = \frac{\frac{\text{см}^3}{\text{см}^3}}{\frac{1}{\text{мин.}} \cdot \frac{\text{см}^3}{\text{см}^3}} = \frac{1}{\text{мин.}}$$

Само вычисление „ $k_1$ “ может быть осуществлено решением любого из выведенных ранее уравнений (46), (47а) или же интегрированием исходного уравнения (45) несколько иным способом

$$\left(\frac{d\xi}{d\tau}\right)_{max} = \frac{a \kappa_1}{1 + a \kappa_1 \tau_{max}^2} \tag{45}$$

Полагая:

$$1 + a \kappa_1 \tau^2 = u$$

откуда

$$du = a \kappa_1 d\tau$$

получим:

$$\int_0^\xi d\xi = \int_0^\tau \frac{a \kappa_1}{(1 + a \kappa_1 \tau^2)^2} d\tau = \int_0^u \frac{du}{u^2}$$

$$\xi = -\frac{1}{u} \int_0^u = -\frac{1}{1 + a \kappa_1 \tau^2} \int_0^\tau = \frac{a \kappa_1 \tau}{1 + a \kappa_1 \tau^2} \tag{49}$$

и окончательно

$$\kappa_1 = \frac{\xi}{1 - \xi} \cdot \frac{1}{a \tau} \tag{50}$$

Все выведенные уравнения за исключением (46) дают одно, всегда положительное значение ( $k_1$ ).

Оставляя в стороне вопрос о физическом смысле возможности получения двух значений  $k_1$ , по уравнению (46), соответственно двум возможным значениям квадратного корня, будем принимать за истинные величины  $k_1$ , совпадающие при вычислении по уравнениям (46) и (50), т. е. отвечающие отрицательному знаку перед корнем в уравнении (46).

Напр., для опыта № 1 табл. 5 и рис. 6 по уравнению (46) имеем

$$k_1 = \frac{1 - 2\tau Q - \sqrt{1 - 4\tau Q}}{2a\tau^2 \cdot Q} =$$

$$= \frac{1 - 2 \cdot 2,6 \cdot 0,0425 - \sqrt{1 - 4 \cdot 2,6 \cdot 0,0425}}{2 \cdot 13,44 \cdot 2,6^2 \cdot 0,0425} = 0,414 \cdot 10^{-2},$$

по уравнению (50), при  $\xi = 0,11$  и  $\tau = 2,6$

$$k_1 = \frac{\xi}{1 - \xi} \cdot \frac{1}{a\tau} = \frac{0,11}{1 - 0,11} \cdot \frac{1}{13,44 \cdot 2,6} = 0,36 \cdot 10^{-2}$$

и, наконец, по уравнению (47а)

$$\frac{d\xi}{dt} = a k_1 (1 - \xi)^2 = 13,44 \cdot 0,414 \cdot 10^2 (1 - 0,11)^2 = 0,43 \cdot 10^{-2},$$

т. е. имеем во всех случаях сравнительно удовлетворительное совпадение, если учесть трудность построения касательной в точке перегиба, а также несовершенство принятой методики для химического анализа.

В табл. 8 даны значения констант скорости реакции гидролиза, рассчитанные для вышеприведенных серий опытов.

Таблица 8

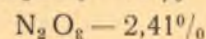
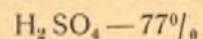
% $H_2SO_4$	% $N_2O_3$	См <sup>3</sup> $N_2O_3$ в 1 см <sup>3</sup> нитрозы	t°C	$(\frac{d\xi}{d\tau})_{max}$	$\tau_{max}$	$K_1$	$\xi$
69,6	2,7	13,44	30	0,0425	2,6	$0,414 \cdot 10^{-2}$	0,11
77,0	2,42	12,1	90	0,0258	2,2	$0,198 \cdot 10^{-2}$	0,033
74,5	2,7	13,4	50	0,0268	1,45	$0,218 \cdot 10^{-2}$	0,04

Кроме того, для уточнения соотношения между скоростью гидролиза нитрозы и скоростью десорбции окислов азота, а также выявления возможного торможения при протекании суммарного процесса физической денитрации нитрозы, нами был поставлен ряд опытов по определению степени насыщения окислами азота, барботирующего через фильтр Шотта инертного газа.

Результаты ряда подобных опытов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Исходная нитроза — 10 см<sup>3</sup> на фильтре Шотта



t = 90°C в термостате

$\Delta \tau$ в мин.	Расход газа см <sup>3</sup> /мин.	Нитро- зность в дан- ный момент	Содержа- ние $N_2O_3$ в литре газа В перерасчете на см <sup>3</sup>	Унесено $N_2O_3$ от начала	Равновесная упругость $N_2O_3$		Степень насыще- ния $\varphi$
					Hg мм	В см <sup>3</sup> $\frac{N}{10}$ $KMnO_4$	
2	490	2,35	6,4	6,27	6,58	15,46	0,414
3	492	2,25	5,5	14,35	6,29	14,78	0,375
9	492	2,15	3,8	31,15	5,02	14,13	0,269
2	492	2,07	3,5	34,6	5,79	13,6	0,259
8	492	2,03	2,8	45,6	5,67	13,36	0,21
2	492	1,91	2,75	48,29	5,34	12,55	0,218
5	492	1,88	2,5	58,09	5,26	12,37	0,202
5	500	1,77	2,0	63,34	4,96	11,66	0,18
9	500	1,71	1,5	71,45	4,78	11,23	0,16
4	500	1,62	1,6	74,65	4,55	10,7	0,15
7	500	1,58	1,5	80,03	4,43	10,4	0,144
6	500	1,52	1,3	83,93	4,20	9,88	0,131
9	492	1,48	1,2	89,21	4,14	9,66	0,124

В табл. 9 расчет равновесной упругости окислов азота произведен по формуле Беньковского.

На рис. 9 на графике степень насыщения  $\varphi$  — %  $N_2O_3$  в нитрозе точки удовлетворительно ложатся на две пересекающиеся прямые с

различным углом наклона, что можно объяснить следующим образом: в начальный момент десорбции степень насыщения ( $\varphi$ ) является боль-

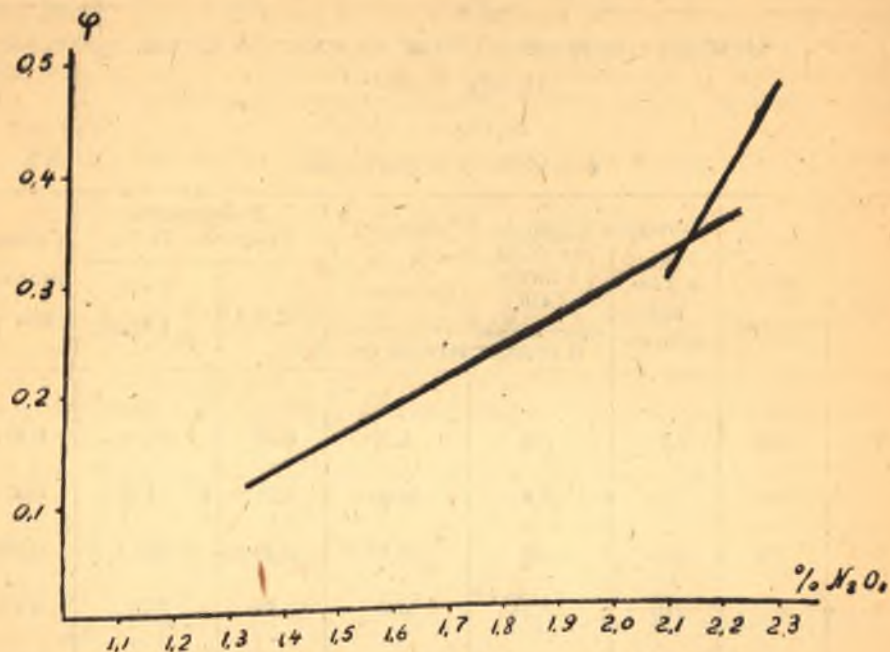


Рис. 9

шой, а затем, с момента, когда начинает лимитировать гидролиз, наклон прямой получается значительно меньше.

### ВЫВОДЫ

Приведенные в настоящей работе теоретические соображения и экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Гидролиз нитрозы, вопреки мнению большинства исследователей, является процессом, протекающим со скоростью, соизмеримой со скоростью десорбции окислов азота, т. е. протекает со сравнительно незначительной скоростью.

2. В условиях барботажа скорость десорбции может превышать скорость гидролиза (рис. 9) и, следовательно, гидролиз может являться лимитирующим процессом.

3. Анализ уравнения (50) приводит к тому, что рост  $\xi$  при  $\tau = \text{const}$  ведет к увеличению константы скорости гидролиза, а при  $\xi = \text{const}$  рост этой константы связан с уменьшением  $\tau_{\text{max}}$ .

4. С повышением температуры и уменьшением концентрации серной кислоты нитрозы (табл. 8) скорость гидролиза увеличивается.

5. С увеличением скорости барботирующего газа и поверхности раздела фаз газ — жидкость скорость десорбции  $N_2O_2$  должна воз-

растать. Однако, отсутствие прямой зависимости в наших опытах между расходом газа и поверхностью раздела фаз при неравномерности прохождения пузырьков газа через фильтр Шотта не позволяет установить какой-либо закономерности.

6. Расположение во всех опытах точек перегиба кривых вблизи начала координат при невозможности мгновенного отбора проб для анализа требовало корректировки опытных данных, вследствие чего полученные значения констант не могут претендовать на абсолютную точность. Особо принципиальное значение имеет найденная нами малая скорость гидролиза нитрозы, так как этот факт подтверждает взгляд многих авторов, что нитроза по своему типу является эфиробразным соединением, и, следовательно, процесс гидролиза должен быть идентичным процессу омыления эфиров, реакции, протекающей обычно с незначительной скоростью.

Действительно, величина константы скорости омыления уксусно-метилового эфира соляной кислотой при 14°C лежит в пределах  $0,1073 \cdot 10^{-2}$ , т. е. меньше найденных нами значений.

Наконец, для подтверждения соизмеримости скорости гидролиза со скоростью других стадий процесса кислотообразования любопытным является сопоставление констант скорости этих процессов, найденных в прежних наших работах, с данными по скорости гидролиза в настоящей работе.

Серная кислота 70 ÷ 78% t° — до 21°C

Таблица 10

Характер процесса	Кинетическое уравнение	$k$ , "K" в мин.
Гидролиз нитрозы . . . . .	$k = \frac{\xi}{1-\xi} \cdot \frac{1}{a\tau}$	$0,414 \cdot 10^{-2}$
Окисление SO <sub>2</sub> в жидкой фазе . . . . .	$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}$	2,0
Десорбция NO при окислении сернистого газа в жидкой фазе при спокойном состоянии системы . . . . .	$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{v}{v-x}$	$0,618 \cdot 10^{-2}$
То же при взбалтывании . . . . .	" "	0,685

В настоящее время работа по изучению скорости гидролиза продолжается и уточняется путем применения электрометрического метода, основанного на измерении электропроводности растворов нитрозы в координатах — время — электропроводность — в процессе ее разведения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. К. Лопатто. Окисление сернистого газа в жидкой фазе, г. Одесса, 1939 г.  
 2. Журнал химической промышленности, 1939 г., № 6.

Проф. М. С. ЦОНЕВ  
 і В. М. ФЕДЧЕНКО

### УСУНЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ БАВОВНЯНОЇ МАКУХИ

Величезна кількість бавовняної макухи, побічного продукту олійного виробництва, притягає посилену увагу дослідників.

Макуха є цінний відхід, якому можна знайти різноманітне застосування. Починають її застосовувати і в харчовій промисловості. Найширше макуха може бути використана як кормова речовина для худоби.

Але, на жаль, крім великої кількості споживних речовин, головним чином білків, в ній міститься і отруйна речовина—госипол.

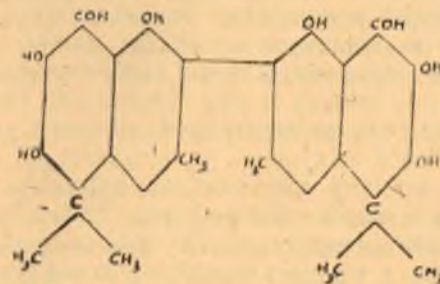
Шкідлива дія макухи при годуванні нею тварин, особливо молодих, що приводить до серйозних захворювань, а в деяких випадках і до загибелі тварин, була встановлена рядом сільськогосподарських станцій.

Причина отруйної дії бавовняної макухи була не відразу з'ясована. Спочатку її бачили в наявності патогенних мікроорганізмів, пізніше цю дію приписували холінові або бетаїнові.

Лише в 1915 р. було показано, що отруйність бавовняного насіння і продуктів його обробки зв'язана з наявністю в них госиполу. (Вперше госипол як фарбуюча речовина був виділений 1899 р. Мархлевським, який зробив його елементарний аналіз, а також з'ясував відношення госиполу до різних агентів).

Після встановлення отруйної дії госиполу питанню про його хімічний склад був присвячений цілий ряд робіт.

Певну структурну формулу для госиполу висунув в 1938 р. Адамс: 2, 2 біс 1, 6, 7 тригідрокси 3 метил 5 ізопропіл 8 альдегідонафтїл



Оскільки ця формула не відповідає всім властивостям госиполу, припускають існування ще двох тавтомерних форм. Отруйність госи-



полу, мабуть, зв'язана частково з його альдегідними функціями (реагує з вільними аміногрупами білків).

Питання про будову госиполу ніяким чином не можна вважати розв'язаним—потрібні подальші дослідження.

Дуже цікаві, дотепні припущення про структуру госиполу висловлені проф. В. Д. Богатським в його доповіді „Міркування про розщеплення госиполу“, зробленій на науково-виробничій конференції Одеського державного університету в 1943 р. Але і те, що зроблено, дає можливість деякої орієнтації при розв'язуванні надзвичайно важливого питання, що не терпить відкладання,—питання про усунення токсичності макухи.

В насінні бавовняника кількість госиполу коливається досить широко:

в СРСР (за даними Подольської)—до 1,80% (1934—1937),

в СРСР (за даними Смірної)—від 0,15 до 1,53% (1936),

в США—від 0,4 до 1,18% від ваги ядра.

За даними цих же авторів, в насінні американських сортів значно менше госиполу, ніж в насінні єгипетських сортів.

При переробці насіння частина госиполу переходить у неактивну (зв'язану) форму.

Досліджена Гольдовським і Подольською в 1934 р. пресома макуха Кіровабадського заводу мала:

вільного госиполу . . . . .	від 0,06 до 0,10%
зв'язаного . . . . .	від 1,10 до 1,31%

У форчанно-пресовій макусі цього ж заводу були лише сліди вільного госиполу, а зв'язаного знайдено від 0,96 до 1,09%.

Більш значний перехід вільного госиполу в зв'язану форму при комбінуванні попереднього зняття олії в форчанах з пресовим способом—порівняно з звичайним пресовим способом—викликаний більшим зволоженням і більшою тривалістю процесу.

Загальна кількість госиполу у форчанно-пресовій макусі також менша, ніж у пресовій макусі, внаслідок відходу деякої кількості госиполу до форчанної олії.

Досліджена тими ж авторами в 1937—1938 р. р. пресома макуха середньоазіатських заводів (Каунчі, Фергана, Андижан, Наманган) мала вільного госиполу від 0,10 до 0,24%, в середньому—0,17%.

Кількість вільного госиполу в екстрагованому шроті коливалась, за даними Гольдовського і Подольської, від 0,10 до 0,18%.

Наведені результати показують, що кількість вільного (отруйного) госиполу, який залишається в макусі, значно менша кількості зв'язаного. Отже, при переробці насіння відбувається значне усунення токсичності госиполу. В зв'язку з цим постає два питання:

1) в чому полягає суть перетворення вільного госиполу в d—госипол?

і 2) які чинники в процесі виробництва сприяють цьому перетворенню, яке є в той же час знешкодженням госиполу?

Про механізм перетворення госиполу висловлювались різні думки:

а) на думку одних, в процесі виробництва відбувається окиснення госиполу, яке веде до утворення d—форми;

б) на думку других, d—госипол є продуктом гідролізу госиполу;

в) інші дослідники своїми працями показали, що при гідролізі анілінового d—госиполу одержується речовина цілком ідентична з чистим госиполом як за хімічними властивостями, так і за фізіологічною дією.

Таким чином аніліновий d—госипол (діанілінгосипол) можна вважати солеподібним продуктом дії аніліна на госипол. В процесі ж виробництва при взаємодії госиполу з білковими речовинами одержується зв'язаний госипол, нерозчинюваний і фізіологічно інертний. При штучному перетравлюванні *in vitro* пепсином і панкреатином він не переходить у розчинюваний стан і залишається в неперетравленій частині.

Це тлумачення є найбільш ймовірним і достатньо з'ясовує нам літературні вказівки на те, що перехід госиполу в зв'язану форму на виробництві тим енергійніший, чим вища температура нагрівання і чим триваліший тепловий вплив.

З цієї точки зору стають зрозумілими наслідки дослідження пресома і форчанно-пресома макухи.

При переробці за способом Скіпіна м'ятка, яка надійшла до чану, дуже зволожується і потім нагрівається до температури не вище 70°, за якої олія спускається з форчану.

Тут створюються дуже сприятливі умови для розчину госиполу в олії:

а) при великому зволоженні, як показали мікроскопічні дослідження в лабораторії А. Гольдовського, смоляні залозки, в яких локалізований госипол, відкриваються; відбувається безпосередній контакт між олією і вмістом залозок, в тому числі і госиполом;

б) температура 70°, з одного боку, сприяє розчиненню госиполу в олії, з другого—ще недостатня для значного переходу в зв'язану форму;

в) олія виділяється у всій товщі м'ятки у великій кількості і витікає з неї рівномірно і досить довго змиває її часточки, розчиняючи при цьому госипол.

При підсушуванні напівзнежиреної мезги, що вийшла з форчану, створюються більш сприятливі умови для переходу госиполу в зв'язану форму, ніж при звичайному жаренні, бо в цьому випадку тепловий вплив на госипол значно триваліший.

Розуміння процесу перетворення активного фізіологічно госиполу в недіяльний вказує, в якому напрямку повинна вестись робота по відшукаванню методу усунення токсичності бавовняної макухи.

Чинниками, що сприяють детоксикації, є, як ми бачили: нагрівання, зволоження і основи, які утворюють солеподібні вивідні госиполу.

Необхідно, проте, підібрати такі умови роботи, які робили б вичуваний метод здійсненим на практиці з точки зору як технології процесу, так і його вартості.

Виходячи з цих міркувань, ми в наших дослідах застосовували температуру не вище 105°, а в ролі основи взяли найдешевший луг—гідрат окису кальцію.

При нагріванні здрібненої макухи, (одержаної з суміші єгипетського і американського насіння), з рівною кількістю насиченого роз-

чину вапна протягом 2—4 годин кількість госиполу (активного) знизувалась від 0,26—0,22% до 0,005%.

Застосування деяких інших основ не дало кращих результатів.

По закінченню нашої роботи ми мали можливість познайомитись в журналі „Биохимия“ з статтею В. С. Грюнера і В. Александрова <sup>2)</sup> про знешкодження бавовняної макухи шляхом усунення вільного госиполу.

Автори пропонують вводити у хліб до 20% бавовняної муки (з макухи). При нагріванні переважна частина госиполу зв'язується білками муки.

Ідея Грюнера і Александрова не розв'язує основного питання про застосування бавовняної макухи для годівлі худоби.

### В И С Н О В К И

1. Питання про усунення токсичності бавовняної макухи, як показує вивчення відповідної літератури, в значній мірі розв'язується вибором певного методу одержання жиру з насіння (напр., переходом на переробку насіння за методом Скіпіна).

2. Детоксикація макухи може бути проведена досить повно нагріванням макухи з розчином вапна.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Голдовский А. И. и Подольская М. З. М. Ж. Д., 1934, № 7, 22.
2. Грюнер В. С. и Александров.—Биохимия, 1944, в. 5.
3. Adams R. J. Amer. Soc. 1938, 2193.

### СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1. Павлов П. Н. — Поверхностное натяжение и поверхностная адсорбция растворов солей . . . . .	5
2. Павлов П. Н. — Поверхностное натяжение и поверхностная адсорбция растворов . . . . .	43
3. Павлов П. Н. — Полная энергия и энтропия поверхностного слоя . . . . .	85
4. Павлов П. Н. — Упругость пара капель и зерен при разных температурах . . . . .	89
5. Лопатто Э. К. и Варламов М. Л. — К вопросу о скорости гидролиза нитрозы и десорбции окислов азота . . . . .	97
6. Цонєв М. С. і Федченко В. М. Усунення токсичності бавовняної макухи . . . . .	129

Сдано в набор 10-XI—1948 года.  
Подписано к печ. 11-VI—1949 г.  
Печати. лист.  $8\frac{1}{2}$ . Уч.-авт.  $10\frac{1}{2}$ .  
:: :: :: БР 04817 :: :: ::  
Типография Одесского  
Государственного Университета  
им. И. И. Мечникова. Одесса,  
ул. Шепкина, 12. Зак 1161—500

Технический редактор  
М. С. ХОДОРОВ