

# LIBRARY PHOTODUPLICATION ORDER FORM

Date of request: **4-20-67**

Requester's  
Order No. **Merrill**

Call-No.

**Q60  
A52**  
INTERLIBRARY LOAN SERVICE  
J. REUBEN CLARK, JR., LIBRARY  
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY  
PROVO, UTAH 84601

**XEROX**

Author (or Periodical title, vol. and year)

**1361-63**

Fold → **Akademia Nauk SSSR, Doklady 91 1953 1363**

Title (with author and pages for periodical articles) (incl. edition, place and date)

**Tsiklis, D. S.**

**The limited mutual solubility of gases in helium ethylene systems at high pressures**  Any edition

Verified in (or Source of reference) **ULS**

Request  microfilm  photoprint  Other Remarks:

**Interlibrary Loan  
University of Colorado  
Boulder, Colorado**

**23**

## REPORTS:

### NOT SENT BECAUSE:

- Not owned by Library
- File is incomplete
- In use

- Hold Placed
- Request again

- Publication not yet received
- Please verify your reference
- Other:
- Suggest you request of:

← Fold

Estimated Cost of Microfilm \_\_\_\_\_  
Photoprint \_\_\_\_\_

Please pay in advance   
Please do not pay in advance

Please send cost estimate for

microfilm  photoprint

Go ahead with the order if it does not exceed: \$ \_\_\_\_\_

Special instructions:

NOTE: This material is requested in accordance with the A. L. A. recommendations concerning the photocopying of copyrighted materials.

ORDER AUTHORIZED BY:

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. С. ЦИКЛИС

ОГРАНИЧЕННАЯ ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ  
В СИСТЕМЕ ГЕЛИЙ — ЭТИЛЕН ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 30 V 1953)

В системах гелий — аммиак и гелий — углекислота мы наблюдали явление ограниченной взаимной растворимости газов (1). Обе эти системы по классификации, принятой в теории складок (2, 3), принадлежат к так называемому типу *a* шестого случая фазовых равновесий.

Обнаружение в системе гелий — углекислота явления ограниченной взаимной растворимости газов показало, что расслоению могут подвергаться не только смеси, один из компонентов которых полярен, но и два недипольных вещества.

В настоящей работе мы исследовали систему из двух неполярных газов — гелия и этилена. Опыты были проведены при температурах 16, 25, 50, 75, 100 и 150° и давлениях от 200 до 9000 кГ/см<sup>2</sup> на установке, описанной ранее (4).

Результаты исследований (см. рис. 1, 2 и 3) показали, что в системе гелий — этилен существует явление ограниченной взаимной растворимости газов. Таким образом, это — второй экспериментально обнаруженный случай расслоения двух неполярных газов.

Равновесие газ — газ начинается в критической точке наименее летучего компонента (этилена). Критическая кривая (рис. 2) не имеет температурного минимума, а система не имеет двойной гомогенной точки.

Особенностью данной системы является необычно малое содержание этилена в бедной фазе. Так (рис. 1), уже при 16° и 2000 кГ/см<sup>2</sup> в бедной фазе содержится всего 5% этилена, а при 10 000 кГ/см<sup>2</sup> — уже менее 1%. Даже при 100° и 10 000 кГ/см<sup>2</sup> в бедной фазе содержится всего 1,3% этилена. Богатая фаза, однако, содержит значительный процент гелия. Кривые сдвинуты к ординате чистого гелия.

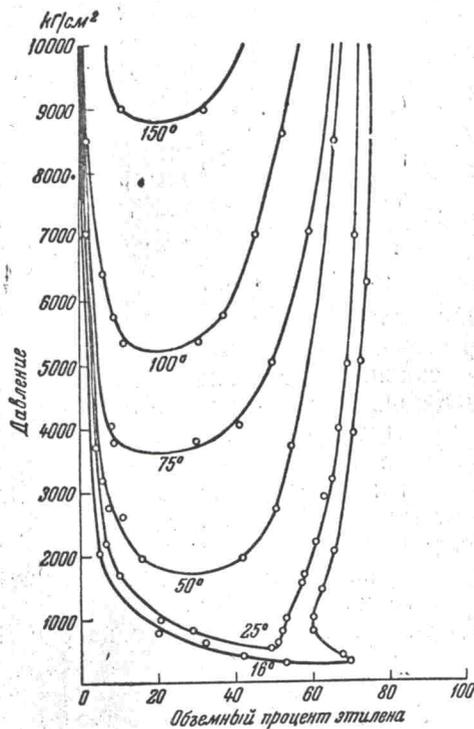


Рис. 1. Равновесие газ — газ в системе этилен — гелий

оведении отбора на 17-й  
теси около 11 мм. В свя-  
ы, которые показали, что  
омом) окислению практи-  
ения, происшедшие в си-  
на протяжении началь-  
ем, дают возможность ее  
. в условиях, в которых  
щению не подвергается.

Р, мм  
← 200  
← 150  
← 100  
← 50  
Количество  $C_2H_6$  и  $O_2$

теского  
исследования  
= 210°;

в присутствии брома и  
ельных количеств гидро-  
сделанного выше пред-  
должно благоприятство-  
углеводородом с обра-  
пада, происходящей при  
ано, в условиях данной  
е происходит, поскольку

Поступило  
4 IV 1953

А

Н. В. Фок, Кандид.  
W. R. Steacie, J. Chem.  
ева, ЖОХ, 1, 1193 (1931).

Как ясно из рис. 2, и в данном случае мы не обнаружили у критической кривой тенденции к повороту в сторону более низких температур, что свидетельствует об отсутствии у данной системы замкнутой области равновесия газ — газ.

Мы никогда не сомневались в том, что между равновесно сосуществующими газовыми фазами имеется поверхность раздела.

Различные по своим свойствам газовые фазы, так же как и сосуществующие фазы при равновесии жидкость — газ и жидкость — жидкость, в месте соприкосновения образуют мениск. Поэтому мы не стремились обнаружить опытным путем поверхность раздела. Отчасти этому препятствовали экспериментальные трудности визуального наблюдения при очень высоких давлениях.

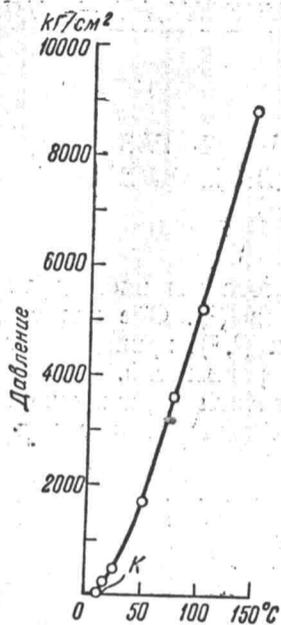


Рис. 2. Критическая кривая в системе этилен—гелий

Для этой цели была использована установка \* высокого давления, снабженная двумя смотровыми стеклами, расположенными друг против друга. Сжатие находящейся в колонке газовой смеси осуществляется с помощью поршня,двигающегося в колонке на сальнике с некомпенсированной площадью и передвигаемого специальным мультипликатором. Пропуская свет лампы через конденсатор, стекла колонки и далее, через объектив, можно на матовом стекле получить изображение поля смотрового стекла.

В установку впускали гомогенную смесь гелия и этилена, содержащую 53% этилена. Как следует из рис. 1, расслоение такой смеси начинается при 16° при давлении большем, чем 250 кг/см<sup>2</sup>. Исходное давление смеси в нашем опыте было равно 225 кг/см<sup>2</sup> при температуре 18°\*\*. При сжатии газа в поле зрения можно было отметить сильные вихревые токи, напоминающие усиленные во много раз конвекционные токи у нагретой поверхности. Интересно отметить, что наиболее сильные потоки были направлены вниз.

\* Установка собрана Н. Е. Хазановой.

\*\* Напомним, что критическая температура этилена равна 9,5°.

В последнее время в литературе появилось следующее, по нашему мнению, неправильное высказывание о сущности равновесия газ — газ: «Исследования И. Р. Кричевского показали возможность разделения смеси газов в гравитационном поле. Несомненно, что в этом случае нет мениска... поэтому здесь нет фаз в том смысле, как их определяет термодинамика»<sup>(5)</sup>.

Желая рассеять заблуждение и сделать ясным то, что у нас и ранее не вызывало сомнения, мы решили прямым экспериментом доказать существование поверхности раздела между фазами при ограниченной взаимной растворимости газов. Обнаружение нового типа расслоения в системах, содержащих гелий, начинающегося при относительно низких давлениях, облегчило эту задачу и позволило нам поставить опыты по визуальному наблюдению мениска между двумя газовыми фазами.

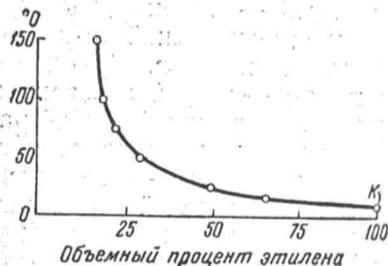


Рис. 3. Состав критических фаз системы гелий—этилен

При д  
ния появ  
ходит оче  
своеобраз  
Поверхно  
отличают

На ри  
тографир  
ливо вид  
стекло въ

На рис.  
Видны с  
Рис. 4 в  
фазы при

Наконец,  
ления. Уг  
в верхней

Таким  
этом слу  
газ, мени  
Наблюде  
ний раз  
но сжат

Автор  
проведен  
новки со

Научн  
инст

<sup>1</sup> Д. С  
W. Kees  
<sup>2</sup> И. Д. В  
<sup>4</sup> И. Р. К  
ченко, У

При достижении давления, достаточного для наступления расслоения появлялся отчетливо видимый мениск. Образование мениска происходит очень быстро и сопровождается бурными токами в газе, падением своеобразного «дождя» из мелких шариков более тяжелой фазы. Поверхность раздела колеблется при сотрясении аппарата, и фазы сильно отличаются по коэффициенту преломления.

На рис. 4 а (на вклейке к стр. 1353) представлен вид поверхности, сфотографированной при температуре  $18^\circ$  и давлении  $420 \text{ кг/см}^2$ . Здесь отчетливо виден мениск. Нижняя фаза более плотна. Мениск плоский, так как стекло вырезает всего 8 мм из общего диаметра колонки, равного 30 мм. На рис. 4 б представлен момент повышения давления в аппарате. Видны сильные конвекционные токи и выпадение более тяжелой фазы. Рис. 4 в изображает момент начала снижения давления в аппарате. Обе фазы пришли в движение. В верхней фазе видны шарики другой фазы. Наконец, на рис. 4 г зафиксирован момент более резкого снижения давления. Уровень поверхности раздела понижается. Видны сильные потоки в верхней фазе. Поверхность раздела выпучена в сторону верхней фазы.

Таким образом, из приведенного материала несомненно ясно, что в этом случае, как, впрочем и во всех других случаях равновесия газ — газ, мениск есть, как есть и фазы в термодинамическом их понимании. Наблюдение это, произведенное насколько нам известно, впервые, лишней раз подтверждает большую аналогию, существующую между сильно сжатым газом и жидкостью.

Автор выражает благодарность И. Р. Кричевскому за советы при проведении данной работы и Н. Е. Хазановой за предоставление установки со смотровыми стеклами.

Научно-исследовательский и проектный  
институт азотной промышленности

Поступило  
29 V 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. С. Циклис, ДАН, 86, № 6, 1159 (1952). <sup>2</sup> H. Kamerlingh Onnes, W. Keesom, Proc. Sect. Sciences Roy. Acad., Amsterdam, 9, 786 (1907).  
<sup>3</sup> И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, пер., 1936, ч. 2.  
<sup>4</sup> И. Р. Кричевский, Д. С. Циклис, ЖФХ, 17, 115 (1943). <sup>5</sup> В. К. Семенов-Ченко, ЖФХ, 26, 1337 (1952).