

# 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 ~~1963~~

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

ULS

## 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 — уголекислота 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 — уголекислота явления ограниченной взаимной растворимости газов показало, что расслоению могут подвергаться не только смеси, один из компонентов которых полярны, но и два недиольных 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.

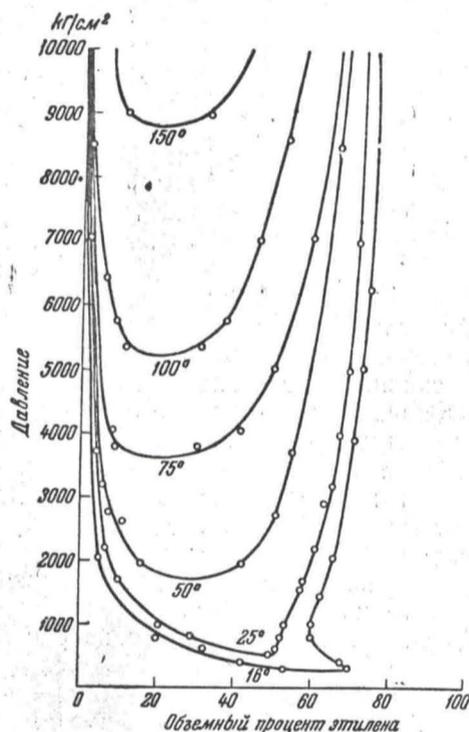


Рис. 1. Равновесие газ — газ в системе этилен — гелий

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

3 мм  
← 200  
← 150  
← 100  
← 50  
Количество  $C_2H_4$  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.

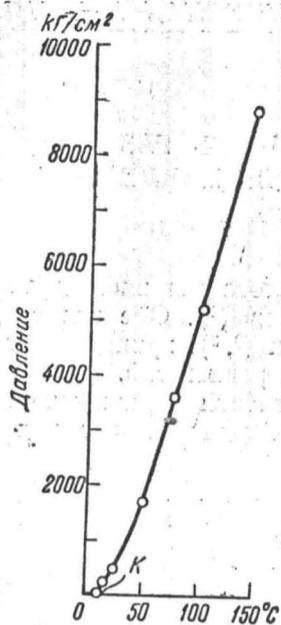


Рис. 2. Критическая кривая в системе этилен—гелий

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.

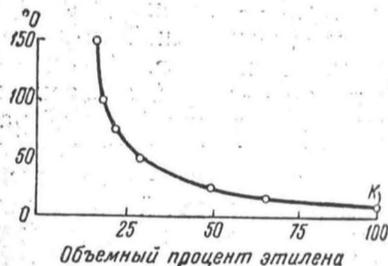


Рис. 3. Состав критических фаз системы гелий—этилен

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).