

Д. А. ЭПШТЕЙН и С. В. МИХАЛЕВА

СИСТЕМА  $\text{Cl}_2$  —  $\text{NOCl}$

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 8 II 1951)

Жидкие  $\text{Cl}_2$  и  $\text{NOCl}$  смешиваются в любых соотношениях. Диаграмма состав — температура замерзания, построенная по экспериментальным данным Бубновым и Гюи (1), указывает на возможность образования при низких температурах соединения  $\text{NOCl} \cdot \text{Cl}_2$ . Изучение давления пара над жидкой смесью может помочь осветить вопрос о тенденции к образованию соединений между  $\text{Cl}_2$  и  $\text{NOCl}$ .

С целью выяснения этого вопроса нами были измерены общие и парциальные давления паров системы  $\text{Cl}_2$  —  $\text{NOCl}$  в широком интервале концентраций (9–81 мол. %  $\text{Cl}_2$  в жидкости).

Общее давление пара смеси  $\text{Cl}_2$  —  $\text{NOCl}$  определялось статическим методом в приборе, представленном на рис. 1. Парциальные давления при различных температурах вычислялись на основании данных анализа газовых и жидких равновесных фаз.

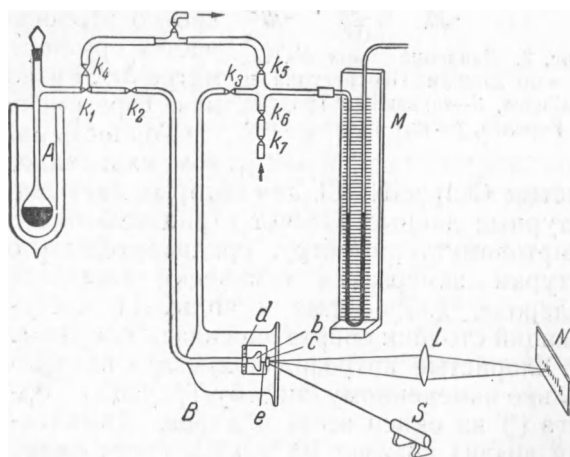


Рис. 1. Схема прибора для определения давления пара статическим методом

Методика измерения общего давления пара

Прибор для измерения общего давления (см. рис. 1) состоит из следующих частей: *A* — колбы для испытываемой смеси; *B* — мембранного нульманометра с системой кранов  $k_1, k_2, k_3, k_6, k_7$  и промежуточных камер  $k_1-k_2, k_6-k_7$ ; *M* — ртутного двухколенного манометра, *S* — осветителя, *L* — линзы и *N* — шкалы. Камера нульманометра при помощи тонкой стеклянной мембраны *b* разделена на две части. В центре стеклянной мембраны приклеена игла *e*, которая острым концом упирается в зеркальце *c*. Зеркальце в свою очередь прикреплено к нити, зажатой в держателе *d*.

Испытуемая смесь помещается в колбу *A*. Многократным замораживанием и эвакуированием воздуха и растворенных газов добивались полноты очистки смеси. Далее из всей системы при закрытом кране  $k_1$

удаляется воздух при помощи масляного насоса, отсчитывается разность уровней ртути в обоих коленях манометра  $\Delta H_0$  и фиксируется положение светящейся точки, которая отбрасывается от осветителя на зеркальце и затем через линзу за шкалу. Для проведения измерений колба *A* помещалась в термостат.

После того как жидкость примет постоянную температуру, открывается трехходовой кран  $k_1$  и пар поступает в промежуточную камеру  $k_1 - k_2$ . Затем открывается кран  $k_2$  при закрытом кране  $k_1$ . Мембрана

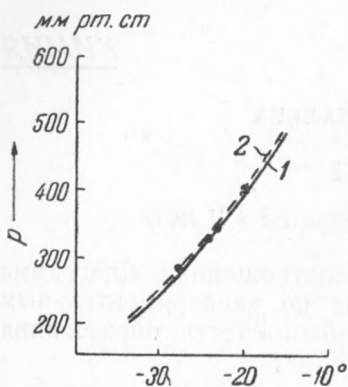


Рис. 2. Давление пара  $\text{NOCl}$ . 1 — по данным Партингтона и Вайнеса, 2 — по данным Траутца и Гервига, точки — наши данные

выгибается под действием повышенного давления. Игла *e* давит на зеркальце *c*, зеркальце поворачивается и светящаяся точка на шкале *N* смещается. Для возвращения ее в первоначальное положение через краны  $k_6 - k_7$  подается порция воздуха в воздушную камеру нульманометра. Давление воздуха передается на мембрану *b* и ртуть в манометре *M*. Уровень ртути в манометрических трубках изменяется. Пары исследуемой смеси и воздуха подаются до тех пор, пока при открытых кранах  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  светящаяся точка на шкале не займет своего первоначального положения. Отмечается разность уровней в коленях манометра  $\Delta H$ . Разность  $\Delta H_0 - \Delta H$  равна давлению пара смеси.

Точность работы проверялась посредством измерения давления пара химически чистых  $\text{CCl}_4$  и  $\text{NOCl}$ , для которых имеются достаточно надежные литературные данные. Отсчет отрицательных температур производился по спиртовому термометру, предварительно откалиброванному по температурам замерзания химически чистых ацетона, четыреххлористого углерода, хлороформа и воды. На выступающий столбик спирта вносилась поправка.

Хлористый нитрозил получался по несколько измененному способу Траутца и Гервига (2) из окиси азота и хлора. Химический анализ показал  $100 \pm 0,3\%$  содержание  $\text{NOCl}$  в продукте. Кроме химического анализа, измерялось давление пара  $\text{NOCl}$  и сравнивалось с данными, полученными Траутцем и Гервигом (2) и Партингтоном и Вайнесом (3) (см. рис. 2).

Газообразный хлор из баллона пропусклся через ряд склянок Тищенко с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ , тщательно сушился и конденсировался. Анализ показал  $100 \pm 0,2\%$  содержание хлора в продукте.

Общие упругости паров смесей  $\text{Cl}_2 - \text{NOCl}$  различного состава в зависимости от температуры приведены в табл. 1.

На основании данных табл. 2 и результатов анализа газовых смесей построена диаграмма температур кипения при 760 мм рт. ст. (см. табл. 2, рис. 3).

Характер кривых на диаграмме температур кипения указывает, что раствор хлористого нитрозила в хлоре не образует азеотропных смесей. Сравнение полученных данных с данными, вычисленными на основании закона идеальных смесей, показало, что смесь  $\text{Cl}_2 - \text{NOCl}$  имеет нерезкое отрицательное отклонение от закона идеальных смесей.

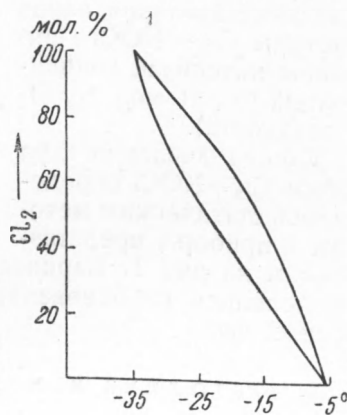


Рис. 3. Диаграмма температур кипения смеси  $\text{Cl}_2 - \text{NOCl}$  при  $p = 760$  мм рт. ст.

Давление паров смеси (в мм ртутного столба) в зависимости от температуры

Cl <sub>2</sub> в смеси в мол. %								
9,75	t°	-50,72	-40,5	-31,5	-17,0	-11,75	-9,5	
	P	94,0	168,5	278,0	531,0	670,0	749,0	
16,0	t°	-49,75	-41,5	-32,75	-17,25	-11,5		
	P	116,5	175,0	287,0	582,0	750,0		
21,75	t°	-49,0	-39,0	-23,25	-13,5			
	P	137,0	231,0	496,0	752,0			
26,40	t°	-51,5	-40,75	-32,5	-23,25	-15,75		
	P	129,0	228,5	349,0	542,0	757,0		
39,50	t°	-54,25	-46,5	-40,0	-34,5	-29,0	-20,25	-18,5
	P	140,5	221,0	307,5	397,0	511,0	695,0	770,0
48,10	t°	-45,5	-33,7	-24,25	-22,0			
	P	265,0	455,0	678,0	760,0			
58,00	t°	-50,5	-35,0	-30,25	-23,75			
	P	237,0	485,5	601,0	788,0			
70,20	t°	-47,75	-39,25	-34,25	-29,75	-27,5		
	P	316,0	472,0	582,0	710,0	790,0		
80,75	t°	-57,5	-45,75	-40,5	-37,25	-29,5		
	P	205,0	384,0	494,0	563,5	806,0		

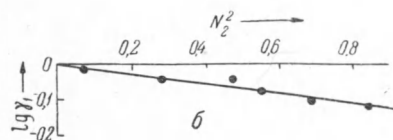
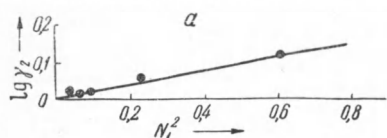
Отклонение бинарной смеси может быть вычислено посредством использования коэффициентов активности или, лучше, логарифма коэффициента активности  $\lg \gamma$ . Для низких давлений коэффициенты активности могут быть вычислены по уравнениям (4)

$$\gamma_1 = \frac{yP}{xp_1^0}, \quad \gamma_2 = \frac{(1-y)P}{(1-x)p_2^0},$$

где  $P$  — общее давление,  $p^0$  — давление пара чистого компонента,  $x$  — мольная доля первого компонента в жидкости,  $y$  — мольная доля первого компонента в газе.

Если молекулярные объемы близки, что имеет место в рассматриваемом случае, то система сравнительно хорошо описывается уравнением Моргулиса при пренебрежении всеми коэффициентами, кроме  $\beta$ :

$$\ln \gamma_1 = 1/2 \beta_1 N_2^2, \quad \ln \gamma_2 = 1/2 \beta_1 N_1^2,$$



где  $N_1$  и  $N_2$  — мольные доли первого и второго компонентов.

Полученные результаты для давления 760 мм представлены на рис. 4.

Рис. 4. а — логарифм коэффициента активности второго компонента как функция мольной доли первого компонента; б — логарифм коэффициента активности первого компонента как функция мольной доли второго компонента

На рис. 4, б  $\lg \gamma_1$  (логарифм коэффициента активности низкокипящего компонента — хлора) представлен как функция мольной доли хлористого нитрозила в смеси. Через точки, вычисленные на основании экспериментально определенных значений  $x$  и  $y$ , может быть проведена прямая, проходящая через начало системы координат. Таким образом, активность хлора стремится к единице как пределу. Следовательно, в данном случае закон Рауля является предельным законом для хлора. На рис. 4, а мы видим такую же линейную зависимость и для хлористого нитрозила. Активность хлора убывает по мере разбавления его хлористым нитрозилом. Активность хлористого нитрозила растет по мере разбавления его хлором.

Из этого можно заключить, что имеется незначительное стремление к ассоциации хлора с хлористым нитрозилом. Соединение  $\text{NOCl} \cdot \text{Cl}_2$  в исследованной области условий не существует.

Поступило  
15 I 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> N. Boubnoff et Ph. A. Guye, Journ. de chim. phys., **9**, 290 (1911).  
<sup>2</sup> M. Trautz u. W. Gerwig, Zs. anorg. Chem., **134**, 409 (1924). <sup>3</sup> J. Partington and, A. Whynes. Journ. Phys. Colloid. Chem., **4** (1949). <sup>4</sup> Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, М., 1938.