

О РАСТВОРИМОСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Каргин, С. Папков и З. Роговин

V. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Несмотря на то, что растворы высокомолекулярных веществ обладают целым рядом особых свойств, их обычно относят к коллоидным растворам без учета их специфических особенностей, что связано главным образом с попыткой применить и в этом случае широко распространенную классификацию дисперсных систем по размерам частиц (Оствальд). Это положение, при котором высокомолекулярные вещества рассматривают как типичные коллоиды, привело к тому, что ряд закономерностей, найденных при изучении лиофобных коллоидов, по аналогии переносился на растворы высокомолекулярных веществ.

Систематическое изучение высокомолекулярных веществ началось сравнительно недавно (около 40 лет назад), причем к этому времени лиофобные коллоиды были уже сравнительно хорошо исследованы и были созданы основные представления о природе этих коллоидных систем. Естественно, что при изучении высокомолекулярных веществ как одной из групп коллоидов широко пользовались рядом основных положений, разработанных при изучении лиофобных коллоидов и впоследствии распространенных на другие группы коллоидов. Однако более детальное изучение высокомолекулярных веществ, особенно в последнее время, приводит к выводу о невозможности в ряде случаев такого перенесения на них закономерностей, установленных для лиофобных систем.

Можно считать, что классификация растворов, данная Оствальдом и основанная на различии размеров частиц растворенного вещества, в настоящее время является недостаточной. Несомненно, что все системы, содержащие частицы большого размера, независимо от их природы, будут обладать рядом общих свойств и мы объединим их термином «коллоиды» лишь в этом смысле. Однако большинство свойств коллоидов, как-то: адсорбционные процессы, явления пептизации и коагуляции, оптические свойства и т. п., связывается с микрогетерогенностью коллоидных растворов и с определением коллоидных частиц как агрегатов, состоящих из большего или меньшего количества молекул и обладающих поверхностью раздела. К собственно коллоидным системам большинство исследователей относит именно системы, в которых частицы представляют собой подобные агрегаты в отличие от истинных растворов, содержащих вещество в молекулярной степени дисперсности. При этом размеры молекул истинно растворенного вещества, обладающего большим молекулярным весом (например, истинно растворенные красители), могут иметь большие размеры, чем частицы тонко диспергированных коллоидов, как, например, золото или окись железа (15—20 Å). Наконец в случае высокомолекулярных веществ мы имеем молекулы с молекулярным весом в несколько десятков и даже сотен тысяч, которые по терминологии Оствальда

должны быть отнесены к коллоидным частицам. В то же время эти высокомолекулярные вещества могут присутствовать в растворе в виде отдельных молекул. Возникает вопрос, должны ли мы рассматривать растворы соединений с большим молекулярным весом как растворы коллоидные или же мы можем точнее передать их свойства, описывая их как истинные растворы? Этот вопрос является одним из основных, хотя некоторые исследователи, как, например, Кройт¹, рассматривая коллоидные процессы, сознательно воздерживаются от обсуждения этого вопроса.

Несомненно, что частицы лиофобных коллоидов являются агрегатами, состоящими из большого количества молекул, причем в большинстве случаев агрегатами кристаллическими. Такие системы являются системами, термодинамически неустойчивыми, и для них состояние равновесия соответствовало бы переходу всего коллоидно диспергированного вещества в монокристалл. Стабильность этих систем определяется существованием на их поверхности адсорбционных слоев, образующихся при адсорбции электролитов, а в некоторых случаях существованием сольватного слоя. В этом случае с дисперсионной средой взаимодействует не все вещество коллоида, а лишь та его часть, которая расположена на поверхности. Остальная же часть вещества, слагающего коллоидную частицу, остается неизменной при любых изменениях состава дисперсионной среды и по своей структуре и свойствам аналогична любому небольшому участку того же вещества, находящегося в макросостоянии. Наличие таких кристалликов в лиофобных системах было особенно убедительно доказано Вейзером². Такие кристаллики обладают всеми свойствами фазы, а содержащий их раствор является микрогетерогенным.

Если бы растворы высокомолекулярных веществ представляли собой такие же системы, то, несомненно, они должны были быть отнесены к настоящим коллоидным системам. Действительно, ряд авторов³ считает, что растворы высокомолекулярных веществ обладают теми признаками коллоидных растворов, которые перечислены выше, и поэтому относят их к коллоидным растворам, являющимся микрогетерогенными и термодинамически неустойчивыми. В качестве основного доказательства микрогетерогенности обычно фигурирует неприменимость правила фаз к процессам растворения и осаждения высокомолекулярных веществ, что в наиболее общей форме было сформулировано в «правиле осадков» Оствальда. Вторым доводом служит явление «старения» и вообще наличие необратимых процессов (гистерезисные явления при осаждении и растворении). Косвенным доказательством наличия микрогетерогенности растворов высокомолекулярных веществ являются плохая воспроизводимость результатов, получаемых различными авторами при исследовании растворов высокомолекулярных веществ, и зависимость свойств этих растворов от метода их получения.

Нам кажется, что большинство исследований по применению правила фаз к процессам растворения страдает двумя недостатками: во-первых, высокомолекулярные продукты всегда являются неоднородными по размерам частиц, вследствие чего системы высокомолекулярное вещество — растворитель не двухкомпонентные, а многокомпонентные. Это обстоятельство большинством авторов не учитывалось. Во-вторых, время установления равновесия в подобных системах очень велико, и поэтому всегда необходимо тщательно проверять, достигнуто или не достигнуто состояние равновесия в данном опыте.

При соблюдении условий однородности и достижения равновесия в ряде случаев удалось доказать применимость правила фаз к си-

стемам высокомолекулярное вещество — растворитель. Впервые это было сделано Зеренсенем для кристаллического альбумина в водном растворе сульфата натрия⁴. Далее в работах Мак-Бена и Джемсона⁵ также была показана применимость правила фаз для растворов белков. В последнее время нами⁶ было найдено, что правило фаз применимо и для систем ацетилцеллюлоза — растворитель.

Применимость правила фаз свидетельствует прежде всего об отсутствии микрогетерогенности в указанных системах, т. е. об отсутствии поверхностей раздела между растворителем и растворенным веществом. Следствием из этого факта являются полная обратимость таких систем и термодинамическая устойчивость их, что принципиально отличает эти системы от типичных коллоидов. Благодаря этому системы высокомолекулярное вещество — растворитель подобны по своим свойствам обычным жидкостным системам (смеси жидкостей), и более правильным является отнесение их к последнему классу, а не к коллоидным системам, аналогичным гидрофобным коллоидам.

Рассматривая растворы высокомолекулярных веществ как истинные растворы, мы прежде всего должны обратить внимание на те особенности, которые отличают их от растворов веществ с малым молекулярным весом.

Для растворов высокомолекулярных веществ, так же как и для всех растворов, содержащих частицы с большим весом, независимо от того, являются ли они молекулами или агрегатами молекул, весьма характерно действие малых количеств посторонних веществ на свойства растворов. Это действие заключается в том, что небольшие количества посторонних веществ могут чрезвычайно сильно менять свойства растворов (например, вязкость, растворимость и т. п.). Эти количества являются малыми по отношению к общему весовому количеству вещества, но если мы учтем высокий молекулярный вес соединения, то убедимся, что малые весовые отношения отвечают достаточно высоким молярным отношениям. Например, в случае ацетилцеллюлозы с молекулярным весом 40 000 введение 0,14% окиси кальция отвечает эквимолекулярному соотношению. Каждая большая молекула (или частица) является одной молекулярно-кинетической единицей, независимо от ее молекулярного веса, и поэтому достаточно возникновения одной связи, энергия которой значительно превышала бы среднее значение молекулярно-кинетической энергии, для того, чтобы две молекулы независимо от их молекулярного веса соединились в один агрегат. Поэтому такие свойства, как, например, вязкость, чрезвычайно сильно зависят от очень малых и обычно не учитываемых примесей, количества которых при любой операции (различные обработки, переосаждение и пр.) весьма легко меняются, что и создает впечатление невоспроизводимости свойств систем, содержащих высокомолекулярные вещества.

Другой особенностью является малая скорость процессов, связанных с агрегацией и дезагрегацией больших молекул. Подобные процессы, протекающие в гомогенной среде (раствор), практически не имеют теплоты активации, и характерными для них являются весьма низкие значения стерического фактора вследствие резко выраженной асимметрии молекул высокополимерных соединений. Такие процессы протекают медленно, но доходят до конца, и поэтому в растворах высокомолекулярных соединений через определенные промежутки времени всегда устанавливается истинное равновесие. Это требует, как отмечал еще Зеренсен⁴, весьма больших промежутков времени, что, к сожалению, ряд авторов не учитывал в своих экспериментах.

Процессы в гетерогенных системах (растворение, установление равновесия между двумя фазами и вообще процессы, связанные с прохождением молекул через какую-либо поверхность раздела) могут протекать со значительными энергиями активации. Эта особенность также характерна для всех систем с большим молекулярным или частичным весом. Каждая молекула (или частица), независимо от ее молекулярного веса (в первом приближении), обладает одним и тем же средним запасом молекулярно-кинетической энергии, но различным количеством полярных групп, вследствие чего активационные барьеры для отдельных групп будут суммироваться. Таким образом даже при малых значениях энергии активации на 1 моль полярных групп теплота активации на 1 моль высокомолекулярного вещества может представлять собой очень большую величину и при значениях в несколько сот малых калорий на 1 моль полярных групп составит в сумме много десятков больших калорий. При таких теплотах активации и при обычных температурах процессы обычно не идут, и поэтому мы легко можем представить себе возникновение метастабильных состояний при явлениях растворения (например, желатина в воде) или распределения между двумя фазами (полиэтиленоксид⁷ в опытах Шульца).

Естественно, что мы рассматриваем растворы высокомолекулярных веществ не как идеальные, а как реальные растворы, в которых молекулы могут взаимодействовать друг с другом с образованием тех или иных ассоциированных групп. Существование таких групп вообще является весьма характерным для реальных жидкостей, причем эти группы могут создаваться и распадаться, а само существование их носит чисто статистический характер. Для нас является существенным, в какой мере наличие подобных групп влияет на установление истинного равновесия при изменении состава растворяющей среды. Очевидно, этот процесс, протекающий во времени (период релаксации системы), будет определяться средним временем «жизни» подобных групп, и кинетика установления равновесия будет задаваться теми же величинами. Если средний период жизни такой группировки бесконечно велик, то равновесие вообще не установится, и такая группировка будет являться частицей, состав, число и взаимное расположение молекул которой не будут изменяться при изменении состава среды. Таким частицам мы вправе приписать свойства фазы, а всей системе — свойства термодинамически неустойчивого коллоидного раствора. Образование таких агрегатов наиболее возможно в белках.

В тех случаях, когда средний период «жизни» групп ассоциированных молекул очень мал, состояние равновесия будет устанавливаться практически моментально, и мы приблизимся к свойствам идеальной жидкости или раствора. Для систем с большим, но конечным периодом релаксации равновесие устанавливается медленно. В этом случае при изменении состава системы мы должны считаться с тем, что в течение времени меньшего, чем период релаксации, имеет место неравновесная система.

В отличие от жидкостей в растворах может изменяться не только размер и средний период жизни ассоциированных групп, но и их состав, ибо они могут слагаться из сольватированных молекул. В этом случае при изменении состава растворителя скоростью сольватации и десольватации, определяющаяся скоростью диффузии жидкости и скоростью релаксации сольватных оболочек, будет значительно превышать скорость создания и распада самих групп. Таким образом при изменении состава среды состав ассоциированных групп будет изменяться практически моментально, а изменения групп, связанные с процессами агрегации или дезагрегации боль-

ших молекул, будут протекать значительно медленнее. Этой особенностью растворы высокомолекулярных веществ отличаются от таких термодинамически устойчивых систем, как пирозоли металлов, мыла, краски и т. п.

Изложенные представления о природе растворов высокомолекулярных веществ можно резюмировать следующим образом.

Растворы высокомолекулярных веществ являются термодинамически устойчивыми (однофазными) системами, представляющими собой истинные растворы соединений с большим молекулярным весом. Отдельные молекулы растворенного вещества могут ассоциироваться, подобно тому, как это имеет место в реальных жидкостях и растворах. Образование и распад таких группировок протекают обратимо, и само существование их носит чисто статистический характер.

Особенностью таких систем являются большие периоды релаксации вследствие большого молекулярного веса и асимметрии молекул. Вследствие этого время установления равновесия всегда велико; особенно в случаях прохождения молекул через поверхности раздела (растворение, распределение между двумя фазами) и в тех случаях, когда время эксперимента меньше времени установления равновесия, мы оперируем с неравновесными системами. Это обстоятельство не учитывалось рядом авторов, наблюдавших необратимые процессы, что дало основание считать эти системы неравновесными и микрогетерогенными.

Следует также отметить, что высокомолекулярные вещества почти всегда представляют собой смесь полимергомологов с различным молекулярным весом и могут учитываться как один компонент лишь при тщательном фракционировании и очистке их.

Понимая под коллоидным раствором растворы, содержащие любые частицы с большим молекулярным или частичным весом, мы можем отнести к таким растворам и растворы высокомолекулярных веществ. Однако следует учитывать, что коллоидные растворы в таком смысле слова разделяются на 2 группы: микрогетерогенные системы и истинные растворы веществ с большим молекулярным весом. Поэтому перенесение закономерностей, свойственных одной какой-либо группе, возможно лишь в тех случаях, когда это связано с общим свойством — большим молекулярным весом (например, молекулярно-кинетические свойства).

Мытищи
Институт искусственного волокна

Поступило в редакцию
19 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. R. Kruyt, Bull. Soc. chim. (5), 4, 1925, 1937.
2. H. Weiser, J. Phys. Chem., 40, 1095, 1936.
3. Н. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки, 2-е изд. ОНТИ, М.—Л., 1934; С. М. Липатов, Высокополимерные соединения (лиофильные коллоиды), Гизлегпром, М.—Л., 1934.
4. S. Sørensen, C. R. Lab. Carlsberg, 15, № 11, 1923; S. Sørensen u. J. Slan-dek, Koll. Z., 119, 16, 1929.
5. J. McBain a. E. Gameson, Trans. Farad. Soc., 26, 768, 1930.
6. С. Папков, В. Каргин и З. Роговин, Журнал физич. химии, 10, 607, 1937.
7. G. Schulz, Z. physik. Chem. (A), 179, 321, 1937.

ОБМЕННАЯ АДСОРБЦИЯ НА КОЛЛОИДНОЙ ДВУОКИСИ
ТИТАНА

В. Каргин и М. Толстая

В последних работах нашей лаборатории было показано, что обычные представления об обмене ионов в коллоидах, развитые главным образом Паули, Фрейндлихом и Кройтом, — в частности эквивалентность обмена, — не соблюдаются для ряда коллоидных систем. Эти отклонения вызваны, с одной стороны, высокими равновесными концентрациями стабилизирующих электролитов, с другой стороны — возможностью взаимодействия стабилизирующего и вновь вводимого (коагулирующего) электролитов.

В предыдущей работе¹, посвященной обменной адсорбции на коллоидной окиси железа, было показано, что адсорбционные процессы при введении Na_2SO_4 в золь окиси железа мы можем рассматривать как адсорбцию на смеси кислоты соляной, являющейся стабилизирующим электролитом золя, и серной, образующейся при взаимодействии Na_2SO_4 с HCl . Поскольку речь идет об адсорбции кислот, адсорбированные количества будут в первую очередь определяться значением pH (pH отвечает значению равновесной концентрации кислот). При этом было найдено, что с понижением pH адсорбция как SO_4^{2-} , так и Cl^- ионов увеличивается, а с возрастанием pH — падает. Соответственно этому вытеснение Cl^- ионов будет уменьшаться с понижением pH (и увеличением адсорбции SO_4^{2-} — ионов). Поскольку вся эта адсорбционная картина резко расходится с обычными представлениями об ионном обмене, мы считали целесообразным исследовать эти явления еще на одном объекте. Для этого была поставлена настоящая работа по адсорбции на TiO_2 , которая проводилась в условиях совершенно аналогичных условиям получения окиси железа.

Золи TiO_2 были приготовлены вливанием TiCl_4 в горячую воду² и последующим диализом в целофановых мешках до удаления большей части HCl .

pH измерялось хингидронным электродом. Определение количеств Cl^- в фильтратах после коагуляции производилось путем электролитического титрования AgNO_3 с Ag — электродом. Содержание SO_4^{2-} в фильтратах устанавливалось весовым путем в виде BaSO_4 .

Все данные приведены в грамм-эквивалентах на 1 л золя, для чего в непосредственно полученные данные вносились поправки на разбавление золя электролитом. Коагуляция золя проводилась Na_2SO_4 . Для того, чтобы иметь возможность варьировать значения pH в фильтратах после коагуляции были приготовлены смеси Na_2SO_4 с H_2SO_4 и NaOH , причем как объем коагулирующего электролита, так и содержание в нем SO_4^{2-} ионов во всех опытах для данного золя оставались постоянными.

Все полученные нами результаты сведены в табл. 1—4. В первой графе приведены объемные количества и концентрации электролитов коагулирующих смесей. Во второй — значения pH в фильтратах после коагуляции, в третьей — значения адсорбции SO_4^{2-} ионов в фильтратах после коагуляции, в четвертой — те же значения, но с введенной в них поправкой на объем осадка в коагу-

лированном золе. Эта поправка вычисляется по разности содержания хлора в фильтрах после коагуляции и в исходном золе. Беря

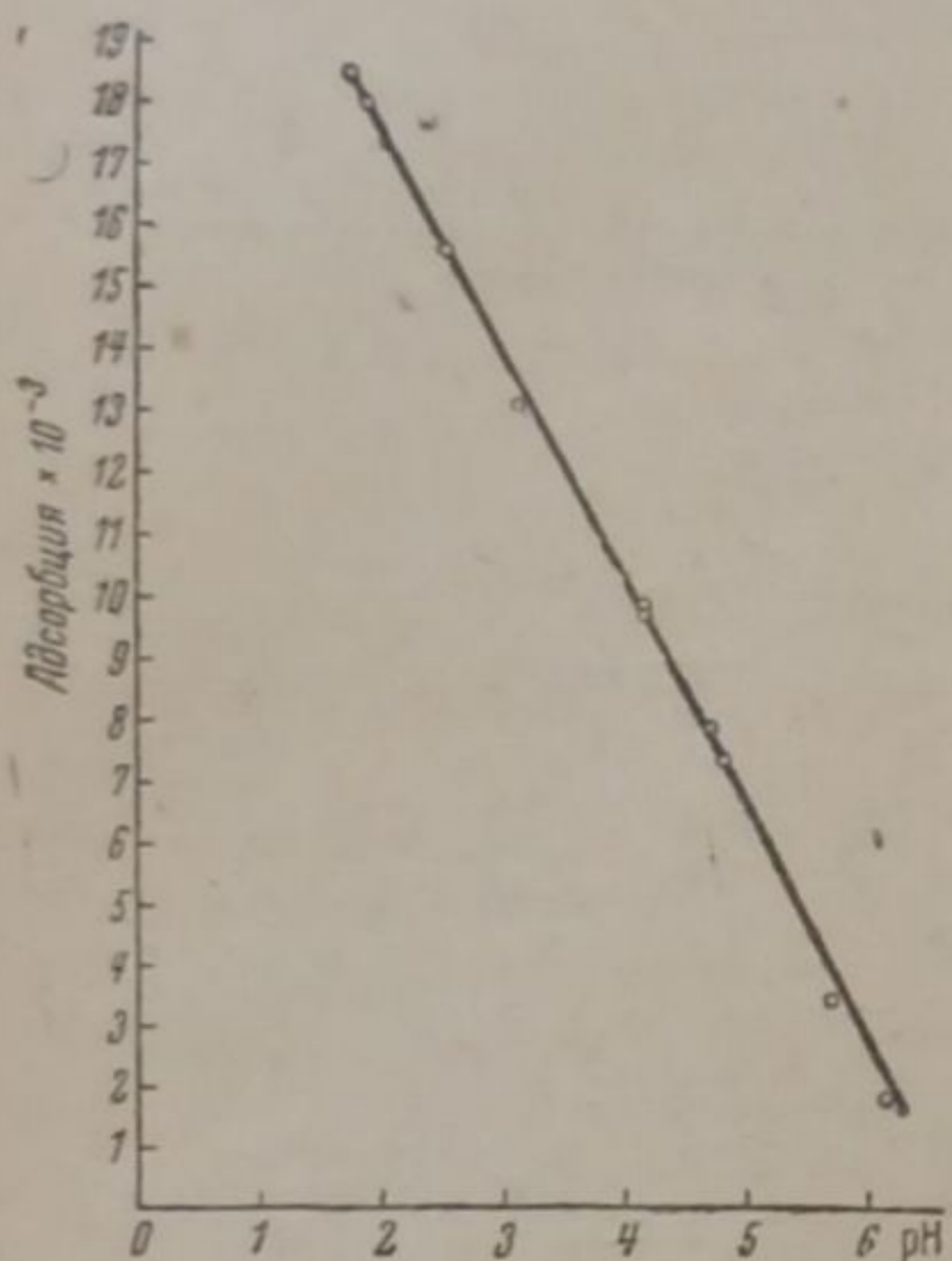


Рис. 1

абсолютные значения количества SO_4^{2-} — в фильтрах и внося в них поправку на разведение золя электролитом — мы получаем величины более высокие, чем в исходном золе. Эти значения приведены в последней графе.

Из приведенных данных видно, что концентрация Cl^{2-} во всех фильтрах остается постоянной и по величине соответствует полному содержанию Cl^{2-} в золе. Небольшое повышение этой величины в фильтрате отвечает, как было уже указано, поправке на объем осадка в коагулированной смеси. Очевидно, следует предположить, что для золь титана разница между адсорбционным потенциалом по отношению к HCl и H_2SO_4 значительно больше чем для железных солей. Поэтому, хотя принципиально должны адсорбиро-

ваться обе кислоты, но практически адсорбция Cl^{2-} по сравнению с адсорбцией SO_4 остается незаметной.

На рис. 1 видно, что адсорбция SO_4^{2-} ионов так же, как и в случае Fe_2O_3 , зависит от pH, возрастая по мере уменьшения pH. Эта зависимость выражается прямой, причем показано, что адсорбция практически прекращается в нейтральной области (pH 6,5—7,0).

Это свидетельствует о том, что адсорбция нейтральных солей весьма мала по сравнению с адсорбцией кислот. С другой стороны,

Таблица 1

Коагуляция золя I (TiO_2 — 16,2 г экв./л золя. Cl^- — $7,39 \cdot 10^{-3}$ на 1 л золя. pH золя = 2,58). Смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и NaOH (концентрация SO_4^{2-} во всех смесях равна 0,1 N). Объем золя 200 см³, объем коагулирующего электролита — 50 см³

Коагулирующий электролит 0,1 N			pH после коагуляции	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$ (с поправкой)	Содержание $\text{Cl}^- \cdot 10^3$ в фильтрате
H_2SO_4 в см ³	Na_2SO_4 в см ³	NaOH в см ³				
50	—	—	1,79	18,31	18,48	7,67
50	—	—	1,91	17,81	18,07	7,67
25	25	—	2,56	15,26	15,60	7,60
12,5	37	—	3,18	12,68	13,15	7,65
12,5	37	—	3,18	12,48	12,92	7,60
5	45	—	4,10	9,18	9,77	7,63
5	45	—	4,11	9,28	9,86	7,67
2,5	47,5	—	4,38	8,66	9,27	7,67
2,5	47,5	—	4,42	8,05	9,11	7,67
—	50	—	4,62	7,17	7,81	7,67
—	50	—	4,74	6,71	7,36	7,60
	25	7,5 + 17,5 см ³ воды	5,67	2,78	3,41	7,67
	0,2 N	15 + 10 см ³ воды	6,14	1,23	1,81	7,60
	25	0,2 N				

Таблица 2

Коагуляция золя II. (TiO_2 — 14,26 г экв/л золя. Cl^- — $4,62 \cdot 10^{-3}$ на 1 л золя. pH золя = 2,81). Смеси Na_2SO_4 с H_2SO_4 и NaOH (концентрация SO_4^{2-} во всех смесях равна 0,1 N. Объем золя 200 см³, объем коагулирующего электролита — 50 см³).

Коагулирующий электролит 0,1 N			pH после коагуляции	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$ (с поправкой)	Содержание $\text{Cl}^- \cdot 10^3$ в фильтрате
H_2SO_4 в см ³	Na_2SO_4 в см ³	NaOH в см ³				
50	—	—	1,93	16,81	16,96	4,67
40	10	—	2,21	16,05	16,48	4,72
25	25	—	2,67	14,35	14,67	4,76
12,5	37,5	—	3,66	10,66	11,18	4,76
6,5	43,5	—	4,33	7,88	8,50	4,67
—	50	—	5,26	5,26	6,12	4,76
—	25	8 + 17 см ³ воды	6,20	1,88	2,15	4,72
—	0,2 N	16 + 9 см ³ воды	6,83	—	—	4,72
—	25	—	—	адсорб. нет	адсорб. нет	—
—	0,2 N	—	—	—	—	—

Таблица 3

Коагулирующий электролит 0,5 N		pH после коагуляции	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$ (с поправкой)	Содержание $\text{Cl}^- \cdot 10^3$ в фильтрате
H_2SO_4 в см ³	Na_2SO_4 в см ³				
8	42	2,46	14,77	16,05	4,76
2,5	47,5	3,70	11,33	12,62	4,72
—	50	5,12	5,31	6,63	4,72

Таблица 4

Коагуляция золя I (подкисленного) (TiO_2 — 16,70 г экв/л золя. Cl^- — $68,7 \cdot 10^{-3}$ N на 1 л золя. pH золя = 1,27.) Смеси Na_2SO_4 с H_2SO_4 и NaOH (концентрация SO_4^{2-} всюду = 0,5 N). Объем золя — 200 см³. Объем коагулирующего электролита — 50 см³. H_2SO_4 во всех случаях 25 см³ при 0,5 N.

Коагулирующий электролит		pH после коагуляции	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$	Адсорбция $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$ (после поправки)	Содержание в фильтрате $\text{Cl}^- \cdot 10^3$
Na_2SO_4 в см ³	NaOH в см ³ 0,5 N				
25 0,5 N	—	1,25	20,38	21,83	69,62
50 0,5 N	—	1,65	17,55	19,16	69,62
25 1 N	15 + 10 см ³ воды	2,20	16,92	18,51	69,60
25 1 N	20 + 5 см ³ воды	2,84	16,65	18,30	69,37
25 1 N	22,5 + 2,5 см ³ воды	3,55	16,01	17,66	69,37
25 1 N	24 + 1 см ³ воды	4,71	8,56	10,27	69,62
25 1 N	25	5,06	7,4	9,10	69,62
25 1 N	14 1 N + 11 см ³ воды	6,62	3,28	4,92	69,37
25 1 N	20 1 N + 5 см ³ воды	9	—	—	69,62

мы видим, что адсорбция HCl также весьма мала по сравнению с адсорбцией H_2SO_4 . Таким образом, налицо наиболее крайний случай, где адсорбционный процесс практически целиком сводится

лишь к адсорбции H_2SO_4 , образующейся при взаимодействии Na_2SO_4 и HCl . Поэтому при постоянной концентрации SO_4^{2-} — ионов мы получаем линейную зависимость между адсорбированными количествами SO_4^{2-} и логарифмом равновесной концентрации кислоты (pH), подобно тому, как это наблюдалось на SiO_2^3 .

Конечно, наблюдать это можно лишь в том случае, когда количество введенного Na_2SO_4 будет превышать концентрации HCl в исходном золе, что всегда соблюдалось в наших опытах.

Необходимо было вычислить, однако, не будет ли HCl заметно адсорбироваться в том случае, если сильно увеличить концентрацию ее в золе и тем самым сдвинуть равновесную адсорбцию обеих кислот. Для этого оба золя были нами подкислены путем прибавления соответствующих количеств 10% HCl к исходному золю. Вслед за тем на них были проверены адсорбционные зависимости. Коагуляция проводилась соответственно более концентрированными растворами и смесями Na_2SO_4 , что было необходимо, ввиду того, что с увеличением содержания пептизирующего электролита в золе сильно растет его стабильность по отношению к коагулирующим электролитам. Это обстоятельство заставило нас, в свою очередь, определить, насколько увеличение содержания SO_4^{2-} иона в смесях влияет на адсорбцию SO_4^{2-} при тех же значениях pH .

Для этого были выбраны три точки на прямой, определяющей зависимость адсорбции SO_4^{2-} от pH (рис. 1), и проведена коагуляция смесями с соответственным содержанием кислоты, но с концентрацией SO_4^{2-} , увеличенной в 5 раз.

Для коагуляции взят золь II (данные табл. 2).

На рис. 2 три соответственные точки соединены кривой под знаком 1.

Оказалось, что в кислой области значение pH в фильтрате после коагуляции увеличилось сравнительно со значением его при

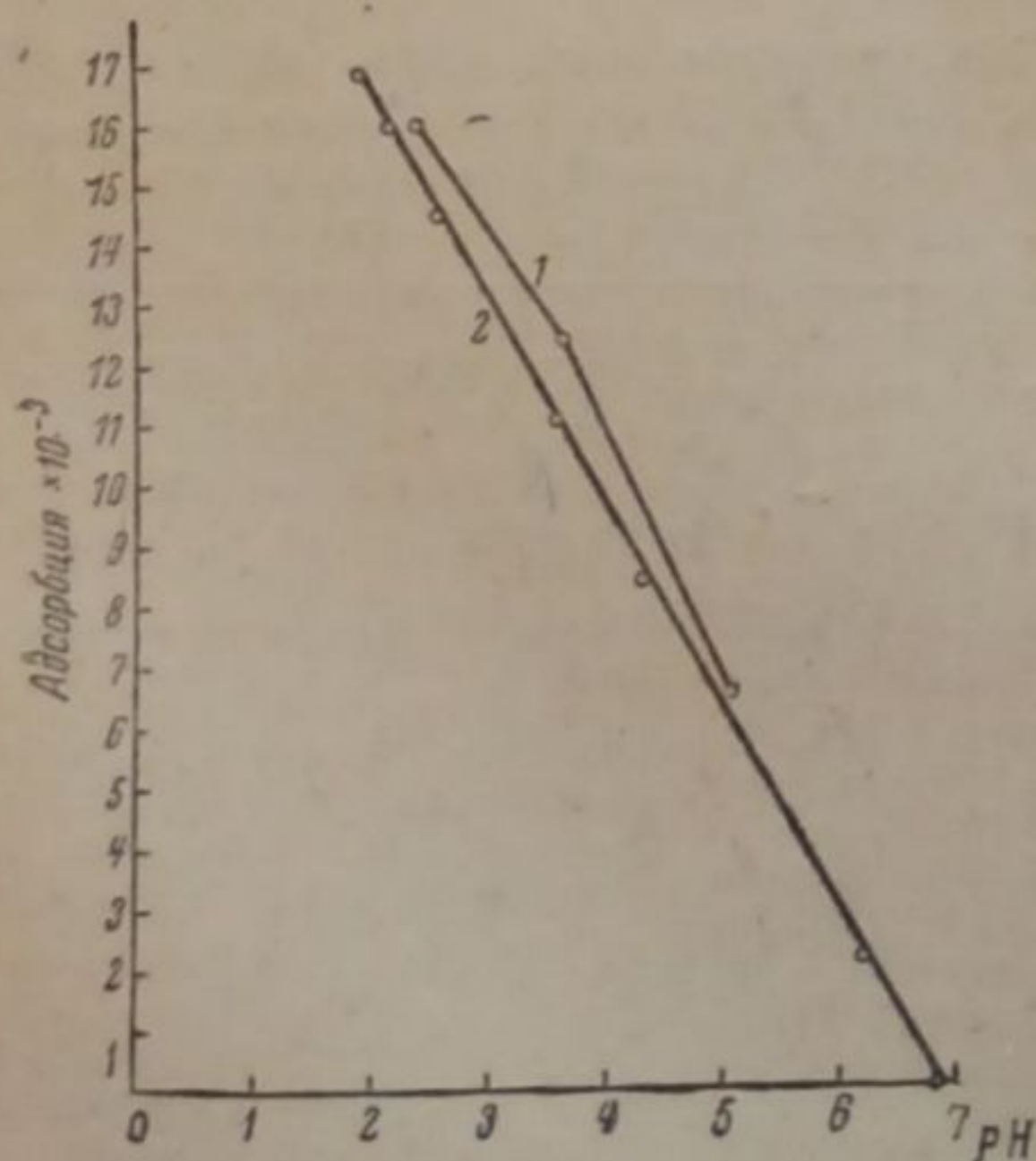


Рис. 2

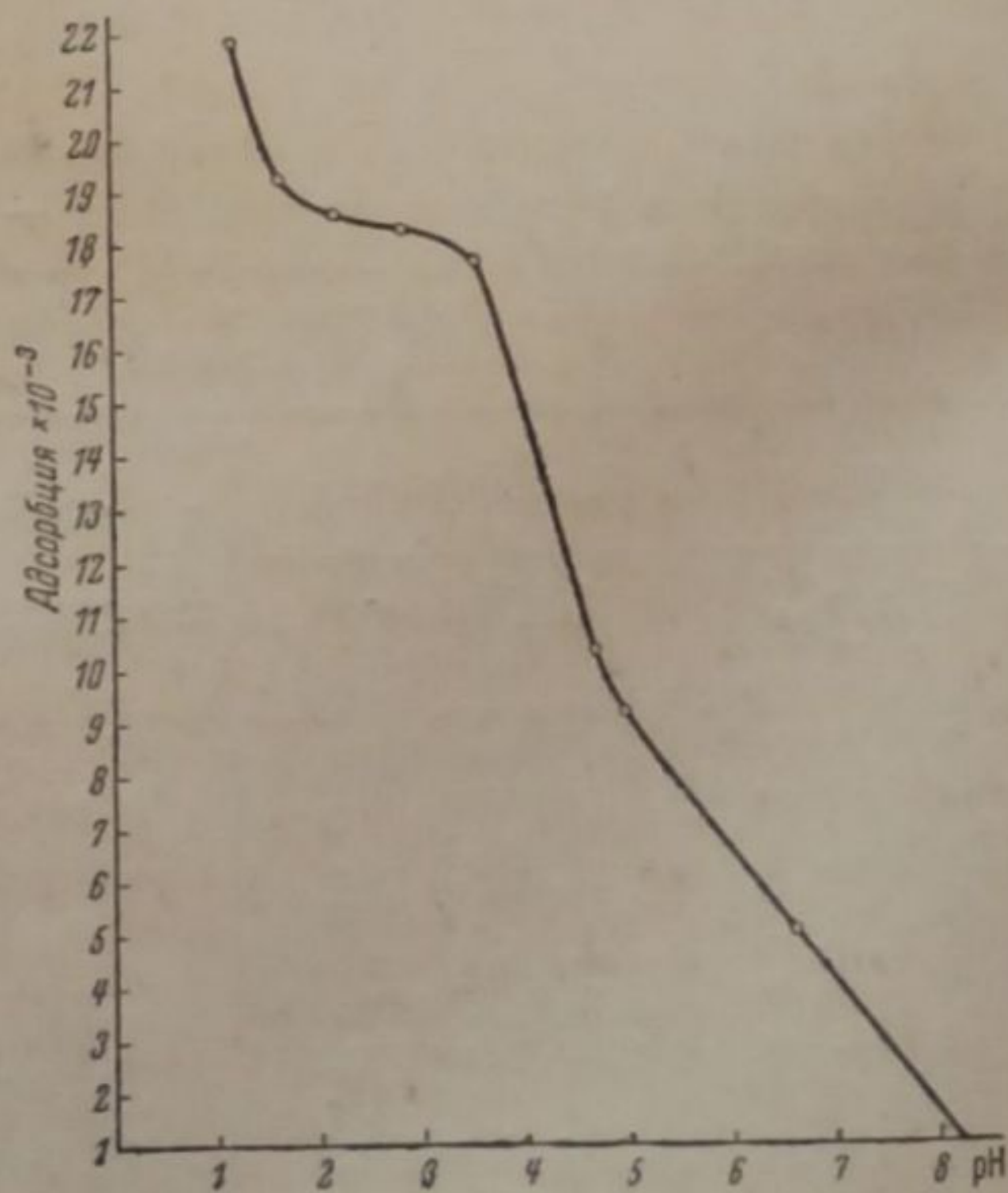


Рис. 3

коагуляции с меньшим содержанием SO_4^{2-} . Адсорбция SO_4^{2-} увеличилась на небольшую величину.

В области средних pH значение pH в фильтрате увеличилось на меньшую величину, а адсорбции SO_4^{2-} возросла. В области же, близкой к

щелочной, значение pH почти не изменилось, так же, как и адсорбция SO_4^{2-} . Это можно объяснить тем, что адсорбция SO_4^{2-} зависит от произведения $[\text{SO}_4^-]$ и $[\text{H}^+]$. В кислой области, где величины H^+ высоки, произведение это велико, и увеличение концентрации SO_4^{2-} мало скажется на его значении. В средней области адсорбция при этом должна возрасти, что и наблюдалось. В области же высоких pH количество водородных ионов столь мало, что прибавление SO_4^{2-} ионов ничего не прибавит к эффекту адсорбции серной кислоты.

В табл. 4 приведены данные адсорбции SO_4^{2-} в подкисленном золе.

Из приведенной таблицы видно, что несмотря на увеличение содержания Cl^- в золе почти в 10 раз — адсорбция его не наблюдается даже в кислой области.

Адсорбция SO_4^{2-} связана также со значениями pH, но в данном случае зависимость не имеет уже линейного характера. Форму полученной кривой (рис. 3) можно объяснить так же, как и в случае коагуляции исходного золя, смесями с увеличенным содержанием кислот. Только здесь эти зависимости сказываются еще более резко, благодаря тому, что увеличено содержание HCl и соответственно возрастает один из множителей в произведении масс $[\text{SO}_4^-] [\text{H}^+]$.

Полученные данные можно резюмировать следующим образом.

При введении Na_2SO_4 в золи TiO_2 адсорбция SO_4^{2-} ионов совершается в виде серной кислоты. При этом адсорбция HCl из нейтральных солей весьма мала и лежит ниже пределов ошибок опыта. Поэтому в очищенных золях, с малым исходным содержанием HCl , зависимость адсорбции SO_4^{2-} от pH выражается обычной изотермой адсорбции H_2SO_4 при постоянном содержании SO_4^{2-} — ионов в растворе. При большом содержании солей форма изотермы искажается, приближаясь к S-образной кривой, характерной для окиси железа, дающей более крутые изотермы адсорбции.

Москва

Физико-химический институт им. Карпова
Лаборатория высокомолекулярных соединений

Поступило в редакцию
9 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

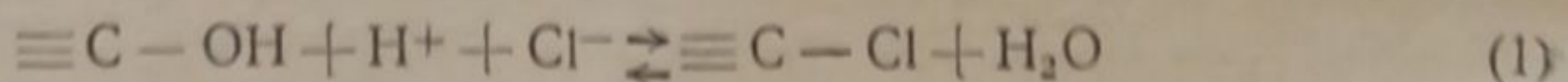
1. В. А. Каргин и Г. В. Климовицкая, Журнал физич. химии, 11, 467, 1938.
2. В. А. Каргин, Журнал физич. химии 4, 594, 1933; Acta Physicochimica URSS, I, 64, 1934.
3. Б. Бруно, Р. Бурштейн, Н. Федотов и Р. Лившиц, Журнал физич. химии, 11, 7, 1938.
4. З. Я. Берестнева и В. А. Каргин, Журнал физич. химии (в печати).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕАКЦИИ

Л. Лепинь и Г. Страхова

II. ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА
БЕЗЗОЛЬНЫЙ УГОЛЬ

В нашем предыдущем сообщении¹ об обратимости адсорбции растворенных в воде сильных неорганических и слабых органических кислот на беззольном угле было показано, что в случае первых наблюдается значительное расхождение изотерм адсорбции и десорбции и что получающаяся при этом своеобразная гистерезисная петля хорошо воспроизводима. Оба этих важных факта еще раз подтверждают, что при исследованных концентрациях адсорбция неорганических кислот на угле протекает исключительно за счет поверхностной реакции обмена между кислотой и основным поверхностным окислом, который был открыт Шиловым и Чмутовым² и который покрывает при обычных условиях поверхность угля. Происходит реакция нейтрализации, которую можно представить следующей схемой (например, для случая соляной кислоты):

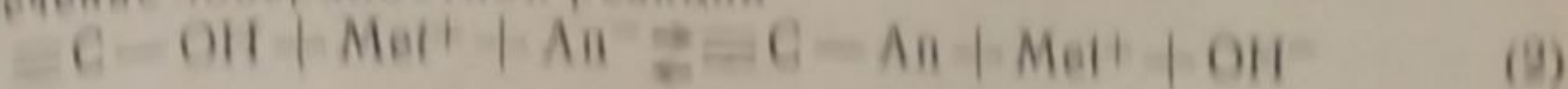


Устанавливающееся в этом случае «адсорбционное равновесие» является, таким образом, своеобразным гидролитическим равновесием, определяемым, с одной стороны, степенью диссоциации обоих поверхностных соединений ($\equiv\text{C}-\text{OH}$ и $\equiv\text{C}-\text{Cl}$), а с другой — относительными количествами воды и кислоты, т. е. концентрацией H^+ и OH^- -ионов в растворе¹. Чтобы вызвать обратную реакцию — реакцию гидролиза — т. е. возобновление на угле основного поверхностного гидроокисла путем гидролитического расщепления поверхностной соли, нужно, очевидно, осуществить бесконечно большое разбавление раствора (как это имеет место и при обычных объемных реакциях гидролиза).

К такому результату можно прийти, однако, только в случае кислот, так как действие последних на уголь представляет собой один из наиболее простых типов поверхностных химических реакций, в том смысле, что процесс этот приводит к образованию таких продуктов, молекулы которых идентичны с молекулами растворителя. Поэтому несомненный интерес должны представить исследования обратимости адсорбции других растворенных веществ, особенно нейтральных солей, при действии которых на беззольный уголь, как это впервые было замечено Миллером³, в растворе появляется свободная щелочь: явление, которое в свое время было неправильно названо «гидролитической адсорбцией».

Исходя из этого факта, можно предугадать заранее, что в этом случае нельзя ожидать никакого обращения поверхностной реакции при простом разбавлении раствора, т. е. десорбции адсорбированного вещества путем уменьшения концентрации раствора, так как при этом разбавлении будет уменьшаться не только концентрация исходной соли, но и концентрация переходящего в раствор продукта поверхностной реакции, без которого не может совершаться

обратный процесс, — и требуется прибавка щелочи, чтобы вызвать течение поверхностной реакции



справа налево и снова притти к исходной поверхности угля¹⁾.

Опыты с солями были проведены в тех же условиях, которые нами были описаны в предыдущей работе¹⁾. Оба ряда опытов — адсорбции и десорбции — проводились с одним и тем же количеством угля (0,5 или 1,0 г безводного сахарного угля, активированного CO_2 при 900°), причем в восходящем ряду опытов с растворами увеличивающихся концентраций, вместо взятой для анализа пробы жидкости, в реакционный сосуд каждый раз вводился такой же объем нейтрального, или до определенной степени подкисленного, раствора соли большей концентрации, в то время как в нисходящем ряду опытов, с растворами убывающих концентраций, после отбора пробы для анализа к оставшейся жидкости прибавлялся равный объем чистой воды или раствора щелочи определенной концентрации.

Каждый опыт длился 24 часа; параллельно проведенные контрольные исследования показали, что этого количества времени даже и в случае десорбции достаточно для установления состояния равновесия, ибо при большем интервале — в 48 час. и более — конечные результаты опытов (концентрации растворов) не изменялись. Так как температурный коэффициент адсорбции в случае сильных электролитов не превышает величины $+0,0005$ мл/г на 1° град²⁾, то опыты проводились при комнатной температуре ($19-22^\circ$). Употребляемые препараты солей перекристаллизовывались из препаратов фирмы Merck.

1. Опыты с хлористым калием

В первой серии опытов с хлористым калием кривые адсорбции определялись при прибавлении к углю нейтральных растворов соли все увеличивающихся концентраций, а кривые десорбции — при прибавлении чистой воды. В отбираемых пробах определялась как концентрация Cl^- -ионов, так и концентрация щелочи. Наименение первой соответствует количеству образующейся на угле поверхностной соли («адсорбированное» количество Cl^- -ионов), в то время как последняя эквивалентна тому количеству OH^- -ионов поверхностного гидрата окиси, которое переходит в раствор, благодаря обмену с Cl^- -ионами («десорбированное» количество OH^- -ионов). Так как часть щелочи связывается уголекислотой, адсорбированной на поверхности угля, и переходит в раствор в форме карбоната (или бикарбоната), то при определении концентрации OH^- -ионов применялся метилоранж.

Таблица 1

C_{Cl^-}	C_{OH^-}	a_{Cl^-}	C_{Cl^-}	C_{OH^-}	a_{Cl^-}
а. Первичная адсорбция и десорбция					
9,01	0,60	0,0109	56,41	0,17	0,0234
19,96	0,77	0,0181	28,01	0,11	0,0242
34,70	0,65	0,0219	13,86	0,11	0,0256
113,36	0,31	0,0234	6,88	0,06	0,0258
—	—	—	3,42	0,0036	0,0259
б. Вторичная адсорбция и десорбция					
3,88	0,24	0,0370	56,11	0,096	0,0450
17,54	0,40	0,0410	27,82	0,048	0,0460
33,53	0,44	0,0437	13,57	0,024	0,0483
112,81	0,19	0,0447	6,40	0,0	0,0522
—	—	—	3,18	—	—
в. Третичная адсорбция					
4,46	—	0,0384	—	—	—
17,95	—	0,0388	—	—	—

¹⁾ Миллер действительно отработывая свои препараты угля после адсорбции солей (и кислот) раствором соды и показал, что поверхность угля после этого совершенно освобождается от адсорбированных веществ и приобретает свои первоначальные свойства. Но количественно процесс десорбции им прослежен не был.

Во всех нижеследующих таблицах C^0 и C означают начальные и соответственно равновесные концентрации Cl^- и OH^- -ионов в миллиэквивалентах на 1 л, a — адсорбированное количество, а d — десорбированное количество соответствующих ионов в миллиэквивалентах на 1 г угля.

Как видно из табл. 1 и рис. 1, при описанных условиях опыта, состояние равновесия на первый взгляд не достигается, хотя каждая точка кривой и характеризуется постоянной величиной концентраций¹⁾. Адсорбированное количество Cl^- -ионов увеличивается не только при вторичной и третичной адсорбции, но также и при повторных опытах десорбции, т. е. при повторных разбавлениях раствора. Указанная выше поверхностная реакция (2) таким образом совершается при всех обстоятельствах преимущественно слева направо. Что касается изменения концентрации OH^- -ионов, то при этих условиях опыта нельзя было составить о нем особенно точных представлений, так как при отбирании проб концентрация их в растворе уменьшалась почти вдвое и не компенсировалась при прибавлении новых объемов жидкости, как при десорбционных, так и при адсорбционных опытах.

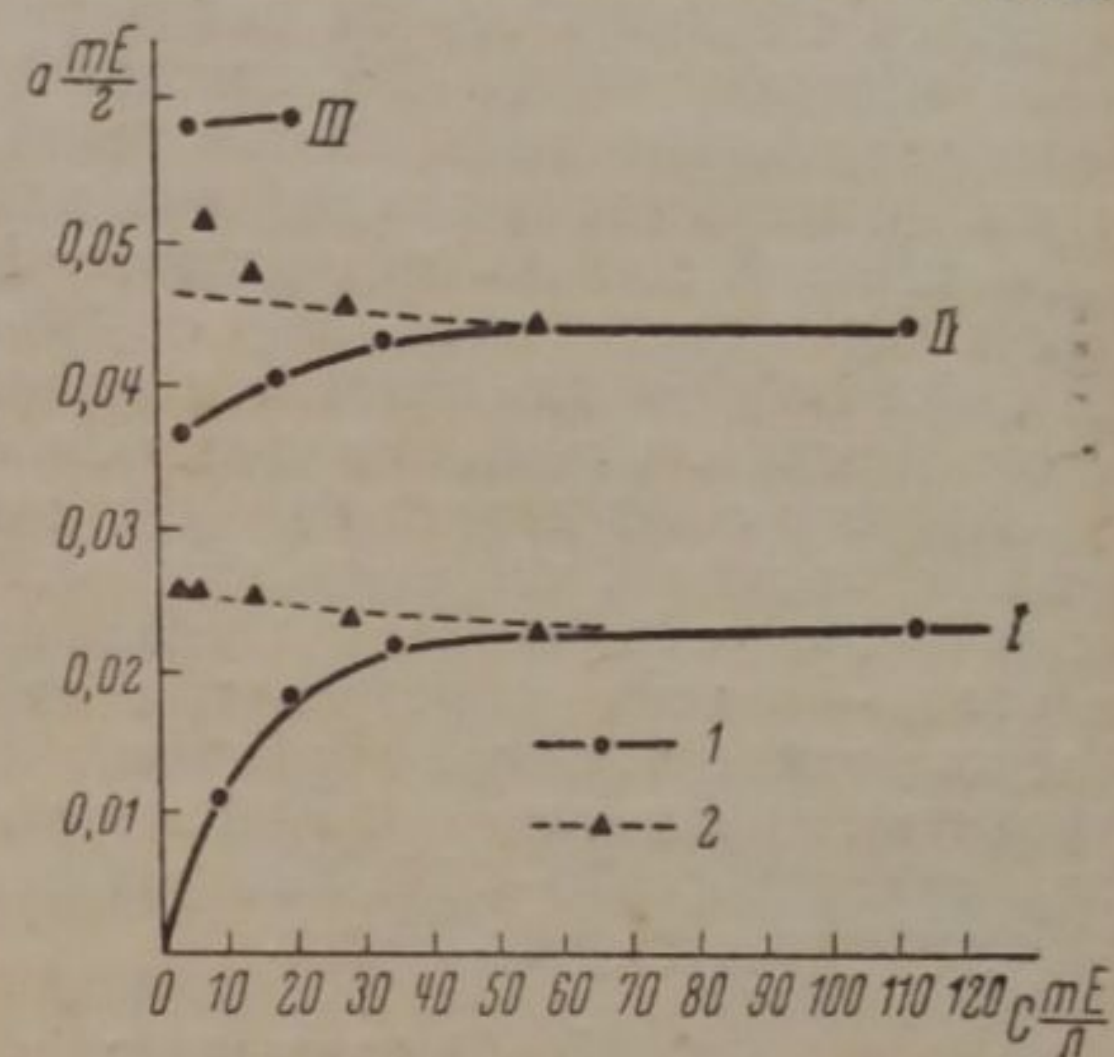


Рис. 1. 1 — адсорбция, 2 — десорбция

Во второй серии исследований прибавляемые объемы растворов соли возрастающих концентраций содержали такое количество соляной кислоты, чтобы образующаяся при реакции щелочь могла быть точно нейтрализована. При десорбции же, наоборот, вместо чистой воды прибавлялся раствор щелочи в такой концентрации, чтобы при этом во всем растворе оставалась та же концентрация щелочи, как и в отобранной пробе. Количество образующейся при этом соли, разумеется, принималось во внимание при вычислении как равновесной концентрации, так и адсорбированного количества Cl^- -ионов. Результаты этих исследований даны в табл. 2 и рис. 2.

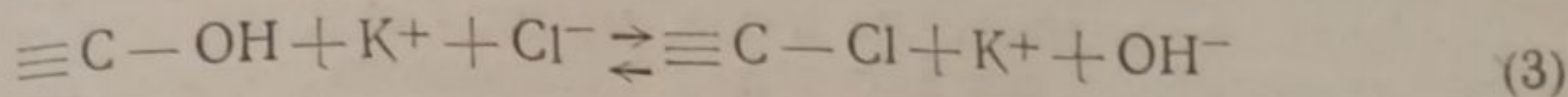
Таблица 2

Адсорбция и десорбция хлористого калия
(с прибавлением кислоты и соответственно щелочи)

$C^0_{Cl^-}$	C_{Cl^-}	$C^0_{OH^-}$	C_{OH^-}	a_{Cl^-}	d_{OH^-}	K'_{ω}
9,52	8,39	0,00	1,15	0,0226	0,0230	0,0031
19,95	19,26	0,00	1,80	0,0364	0,0360	0,0034
113,00	111,28	0,00	3,55	0,0708	0,0710	0,0023
51,55	52,47	3,55	2,60	0,0524	0,0520	0,0026
24,30	24,82	2,60	2,08	0,0420	0,0416	0,0036
11,50	12,24	2,08	1,30	0,0272	0,0260	0,0031
				Среднее	—	0,0030

¹⁾ Не изменяющейся в течение указанного выше времени.

Из полученных данных видно, что при вышеописанных условиях кривые адсорбции и десорбции практически совпадают, и указанную поверхностную реакцию обмена можно, следовательно, по желанию заставлять протекать или слева направо, или наоборот:



направо — при увеличении концентрации хлористого калия и нейтрализации щелочи, налево — при уменьшении концентрации соли и одновременном увеличении концентрации OH^- -ионов.

Обсуждение результатов опытов с хлористым калием

В первой серии исследований с хлористым калием при прибавлении нейтральных растворов (опыты адсорбции) и чистой воды (опыты десорбции) мы получили кривую, состоящую из нескольких ступеней и неизменно поднимающуюся вверх, иными словами, адсорбированное количество Cl^- -ионов при всех обстоятельствах возрастало. Согласно схеме

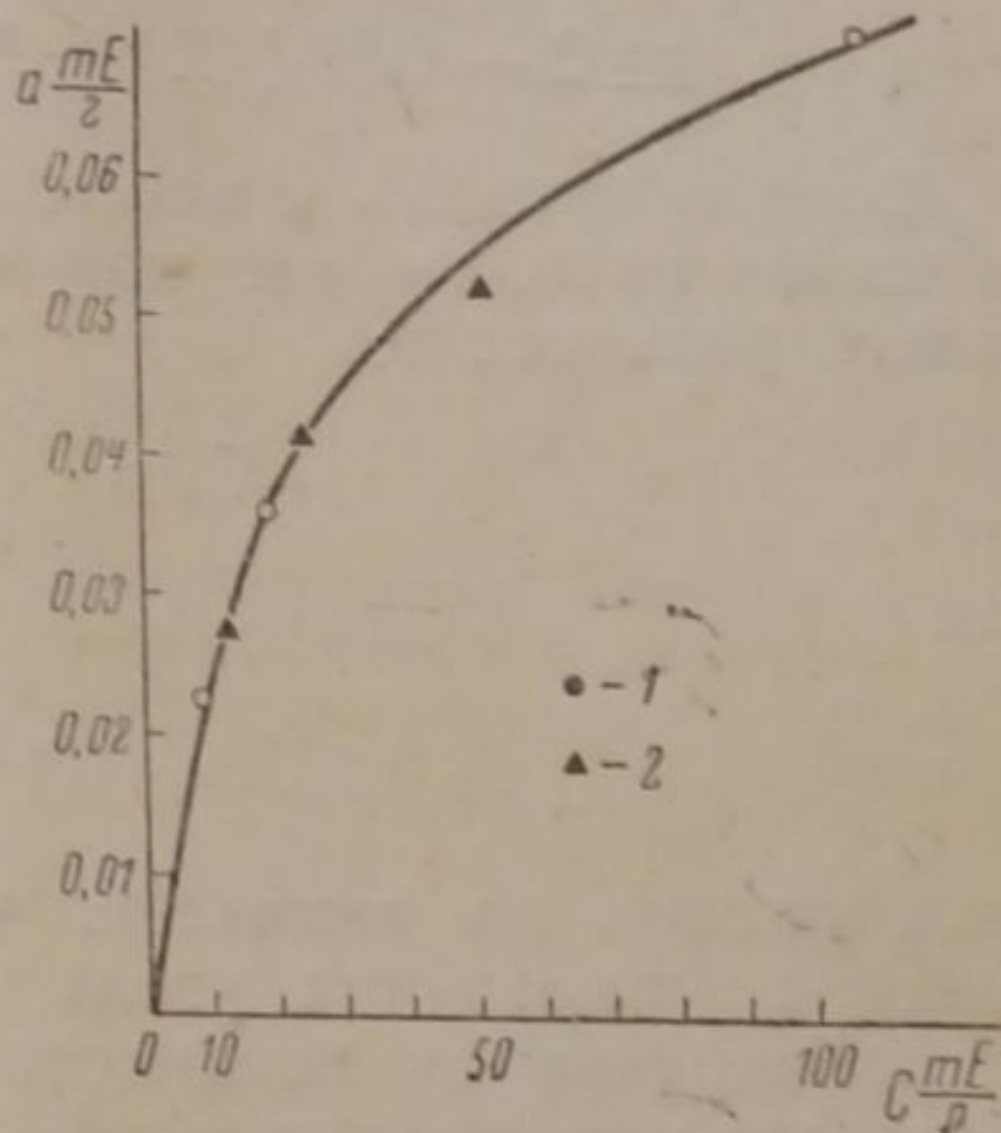
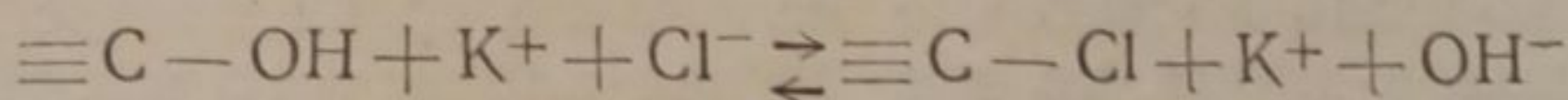


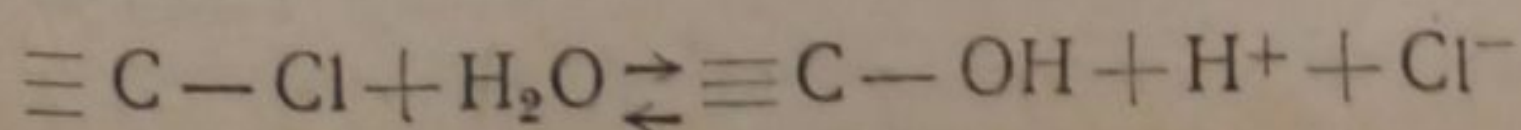
Рис. 2



при взаимодействии хлористого калия с углем равновесие устанавливается не между раствором чистого хлористого калия и поверхностью угля, а между последней и смесью $\text{KCl} + \text{KOH}$. При прибавлении нейтральных растворов соли или воды, концентрация OH^- -ионов уменьшается каждый раз наполовину, и возникает новое равновесие в смеси тех же веществ, но входящих в нее в новых отношениях. Благодаря постепенному уменьшению концентрации щелочи состав раствора все меньше и меньше отличается от нейтрального раствора хлористого калия, и адсорбированное количество хлор-ионов стремится к величине адсорбции из раствора хлористого калия, с самого начала нейтрализованного соляной кислотой. Другими словами, поверхностная реакция между KCl и поверхностным гидратом окисла при данных условиях полностью необратима, и при удалении щелочи из раствора уголь может снова вступать в поверхностную реакцию с Cl^- -ионами, ибо поверхностный окисел только частично используется на первых ступенях адсорбции.

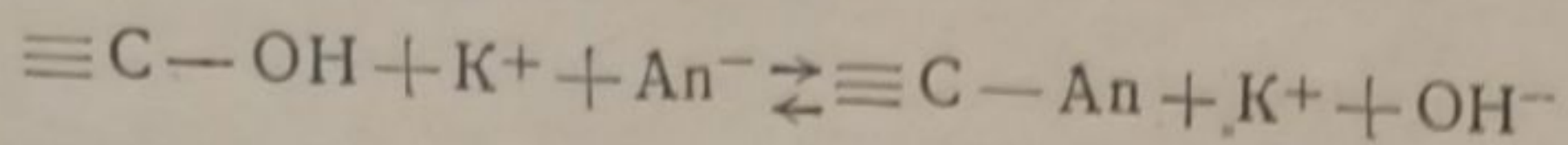
Совершенно другое течение адсорбционного процесса наблюдаем мы тогда, когда переходящие в раствор OH^- -ионы постепенно нейтрализуются. Благодаря этому поверхностная реакция может все в большей мере протекать в сторону образования поверхностной соли. При заданных условиях достигается максимальный выход продукта поверхностной реакции (максимальная величина адсорбции хлор-ионов соответственно «истинному» равновесию).

При десорбции же, наоборот, прибавляемые количества щелочи благоприятствуют гидролизу поверхностной соли:



вплоть до полного разложения последней (полная десорбция Cl^- -ионов). Как при адсорбции, так и при десорбции, наблюдается полная эквивалентность (в пределах ошибок опыта) между «адсорбированным» количеством хлор-ионов и «десорбированным» количеством OH^- -ионов.

Обобщая все изложенное выше, можно сказать, что так называемая гидролитическая адсорбция нейтральных солей на угле является по существу не чем иным, как поверхностной реакцией обмена, и регулируется уравнением:



Если применить к исследованному процессу классический закон действия масс, то мы получаем следующую константу поверхностного равновесия:

$$K_{\omega} = \frac{[\equiv \text{C} - \text{An}] \cdot C_{\text{OH}^-}}{[\equiv \text{C} - \text{OH}] \cdot C_{\text{Cl}^-}},$$

или

$$K_{\omega} = \frac{a_{\text{An}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{a_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{Cl}^-}},$$

если принять во внимание, что количества поверхностных соединений, покрывающих уголь ($[\equiv \text{C} - \text{An}]$ и $[\equiv \text{C} - \text{OH}]$), отвечают адсорбированному количеству ионов (a_{An^-} и a_{OH^-}). C_{OH^-} и C_{Cl^-} означают миллиэквивалентные концентрации ионов в растворе в момент равновесия. Если принять, далее, во внимание, что общее количество поверхностного гидроокисла можно считать постоянной величиной, ибо оно достаточно велико по сравнению с величиной адсорбции ионов хлора, то для случая хлористого калия получаем:

$$K'_{\omega} = \frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{Cl}^-}}, \quad (4)$$

где C_{Cl^-} и C_{OH^-} — равновесные концентрации Cl^- - и OH^- -ионов, а a_{Cl^-} — количество связанных поверхностью угля Cl^- -ионов.

Как видно из табл. 2 (7-й столбец), в пределах концентраций до $\sim 100 \text{ мЭ/л}$ наблюдается действительно постоянство величины K'_{ω} , если в уравнение (4) подставить опытные данные. Совпадение тем лучше, чем разбавленней растворы, независимо от того, достигается ли равновесие при адсорбции или при десорбции. При увеличивающихся концентрациях поверхностный окисел постепенно расходуется, и величину a_{OH^-} уже нельзя подводить под константу K_{ω} .

2. Опыты с хлористым барием

При исследованиях с хлористым барием можно было с самого начала ожидать, что здесь должен возникнуть целый ряд осложнений, так как $\text{Ba}(\text{OH})_2$, образующийся в качестве продукта поверхностной реакции, будет реагировать с углекислотой, адсорбированной на угле, и давать нерастворимый в воде продукт, именно BaCO_3 , который осядет на поверхности угля⁵. Вследствие этого адсорбированное количество Cl^- -ионов не будет находиться в эквивалентных отношениях с десорбированным количеством OH^- -ионов. Точно так же и при опытах десорбции прибавляемые количества щелочи — $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — вместо того, чтобы вступить в реакцию с поверхностной солью, будут сначала реагировать с углекислотой, адсорбированной на угле, и благодаря этому окажут лишь незначительное влияние на десорбцию Cl^- -ионов.

Исходя из этих фактов, мы провели три серии опытов с хлористым барием: первая серия, аналогично первой серии опытов с хлористым калием, проводилась так, что при адсорбции в реакционный сосуд прибавлялись нейтральные растворы $BaCl_2$ возрастающих концентраций, а при десорбции — чистая вода. Результаты этого ряда опытов представлены в табл. 3 и рис. 3.

Получилась ступенчатая кривая, которая, однако, быстрее достигает границы, чем аналогичная кривая у KCl (точки вторичной и третичной кривой адсорбции ложатся на прямую, параллельную оси абсцисс). Как уже описывалось выше, это можно объяснить тем, что по сравнению со случаем KCl , образующийся при поверхностной реакции $Ba(OH)_2$ частично реагирует с углекислотой и дает нерастворимый продукт $BaCO_3$, иными словами OH^- -ионы выводятся из сферы реакции, и поверхностная реакция может совершаться далее.

Во второй серии опытов к прибавляемым объемам растворов соли возрастающих концентраций добавлялось определенное количество соляной кислоты, равное тому количеству OH^- -ионов, которое переходило в раствор, т. е. образующийся гидрат окиси бария точно нейтрализовался. При десорбции к прибавляемому объему воды добавлялось определенное количество раствора $Ba(OH)_2$ так, чтобы весь раствор обладал той же концентрацией OH^- -ионов, что и отобранная проба (без учета того количества OH^- -ионов, которое связывалось углекислотой). При вторичной десорбции это количество было уже меньше, а при третичной десорбции, поскольку в отбираемых пробах почти не обнаруживалось свободной щелочи, прибавлялась только чистая вода. Результаты этих исследований сопоставлены в табл. 4 и рис. 4.

Как видно, эти опыты отличаются от опытов первой серии в том отношении, что первая кривая десорбции имеет наклон к оси абсцисс, т. е. Cl^- -ионы частично десорбируются. При вторичной десорб-

Таблица 3

C_{Cl^-}	a_{Cl^-}	C_{Cl^-}	a_{Cl^-}
а. Первичная адсорбция и десорбция			
5,23	0,0216	28,66	0,0596
11,99	0,0272	13,29	0,0592
27,02	0,0384	5,99	0,0660
61,90	0,0592	2,72	0,0684
—	—	0,98	0,0796
—	—	0,54	0,0760
—	—	0,33	0,0728
б. Вторичная адсорбция и десорбция			
3,05	0,740	28,87	0,0744
11,12	0,0740	13,41	0,0732
26,92	0,0732	6,23	0,0724
62,33	0,0748	2,89	0,0724
—	—	1,36	0,0716
—	—	0,60	0,0728
в. Третичная адсорбция			
3,17	0,0740	—	—
11,22	0,0724	—	—

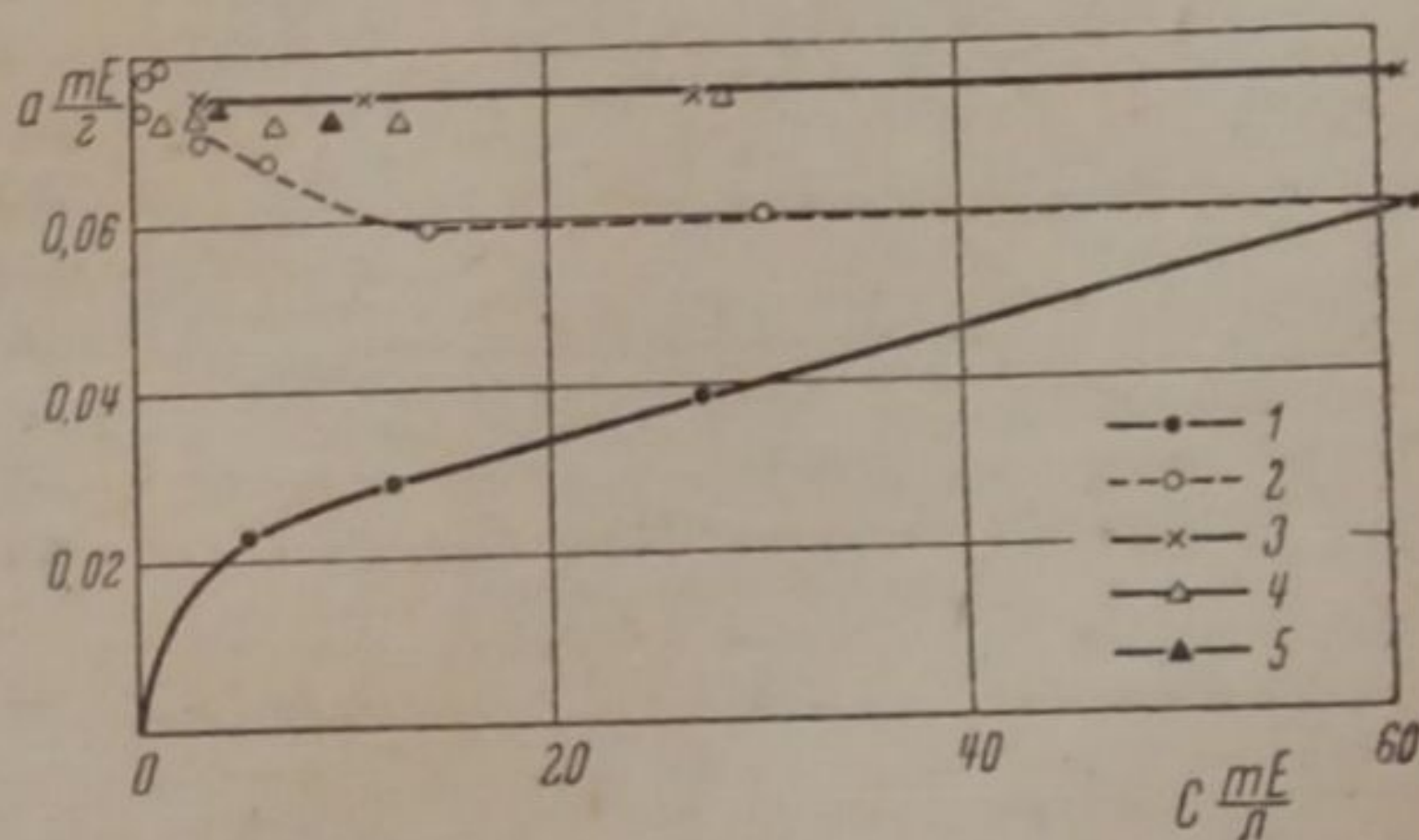
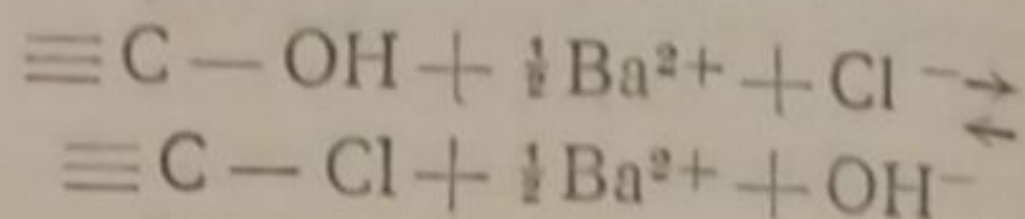


Рис. 3. 1 — 1-ая адсорбция, 2 — 1-ая десорбция, 3 — 2-ая адсорбция, 4 — 2-ая десорбция, 5 — 3-ья адсорбция.

ции наблюдаются только следы десорбированных Cl^- -ионов, а при третичной адсорбции получается прямая линия, параллельная оси абсцисс. Ясно, что при вышеописанных условиях поверхностная реакция



при опытах десорбции только частично протекает справа налево, так как прибавляемые количества OH^- -ионов слишком незначительны, чтобы способствовать обратному течению этой реакции.

В третьей серии опытов при адсорбции в объемы растворов возрастающих концентраций прибавлялось такое количество соляной кислоты, которое строго соответствовало адсорбированному количеству Cl^- -ионов, т. е. общему количеству гидрата окиси бария, образующемуся при поверхностной реакции. Это количество соляной кислоты таким образом было достаточно как для нейтрализации $\text{Ba}(\text{OH})_2$, переходящего в раствор, так и для разложения BaCO_3 , образовавшегося при действии углекислоты. При десорбции же прибавлялся избыток HCl с тем, чтобы полностью обратить поверхностную реакцию.

Как показывает табл. 5 и рис. 5, при этих условиях достигается полное обращение поверхностного процесса и получается совпадение кривых адсорбции и десорбции друг с другом.

Таблица 4

C_{Cl^-}	a_{Cl^-}	C_{Cl^-}	a_{Cl^-}
-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

а. Первичная адсорбция и десорбция

4,69	0,0296	28,92	0,0628
11,77	0,0344	13,29	0,0540
26,37	0,0476	6,10	0,0564
60,26	0,0748	2,94	0,0516
—	—	1,42	0,0492
—	—	0,65	0,0496
—	—	0,33	0,0484

б. Вторичная адсорбция и десорбция

3,05	0,0496	28,33	0,0720
11,12	0,0484	13,18	0,0696
26,70	0,0564	6,10	0,0706
61,02	0,0784	3,05	0,0638
—	—	1,42	0,0634
—	—	0,68	0,0626

в. Третичная адсорбция и десорбция

3,23	0,0630	25,50	0,0714
11,13	0,0658	11,79	0,0722
54,96	0,0730	—	—

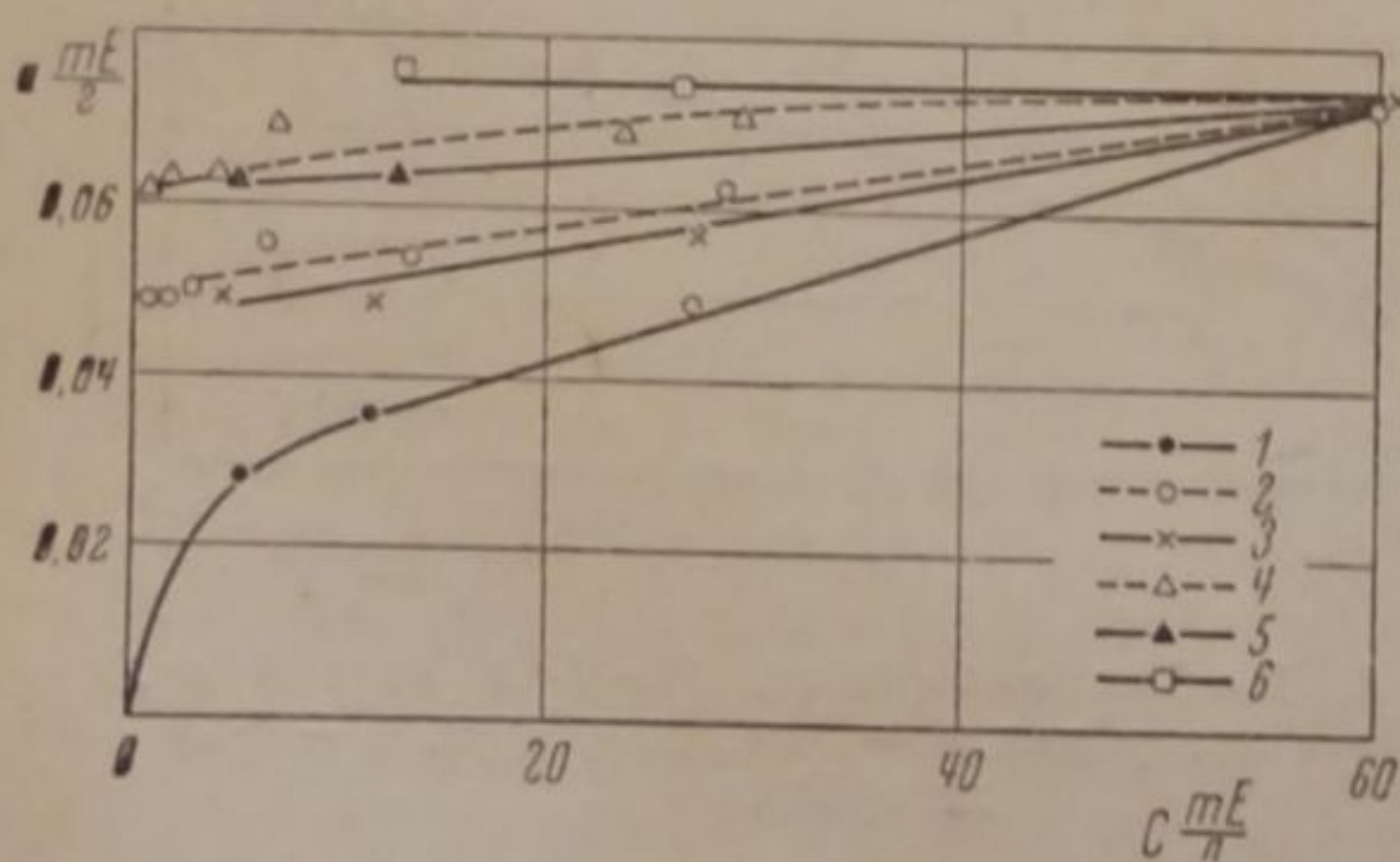


Рис. 4. 1 — 1-ая адсорбция, 2 — 1-ая десорбция, 3 — 2-ая адсорбция, 4 — 2-ая десорбция, 5 — 3-ья адсорбция, 6 — 3-ья десорбция

Выводы

1. При действии растворов нейтральных солей на активированный беззольный уголь происходит поверхностная реакция обмена между ионами соли и поверхностным гидроокислом угля по схеме (2), причем OH^- -ионы в большей или меньшей степени переходят в раствор.

2. Эту поверхностную реакцию можно заставить протекать вправо путем прибавления кислоты и влево — прибавлением щелочи.

Таблица 5

Адсорбция и десорбция
хлористого бария (с при-
бавлением соответственно кислоты
или щелочи)

C_{Cl^-}	a_{Cl^-}	C_{Cl^-}	a_{Cl^-}
5,12	0,0260	26,70	0,0816
11,22	0,0484	13,08	0,0528
25,06	0,0780	6,54	0,0336
56,56	0,1016	3,40	0,0188
—	—	1,70	0,0136
—	—	0,91	0,0088

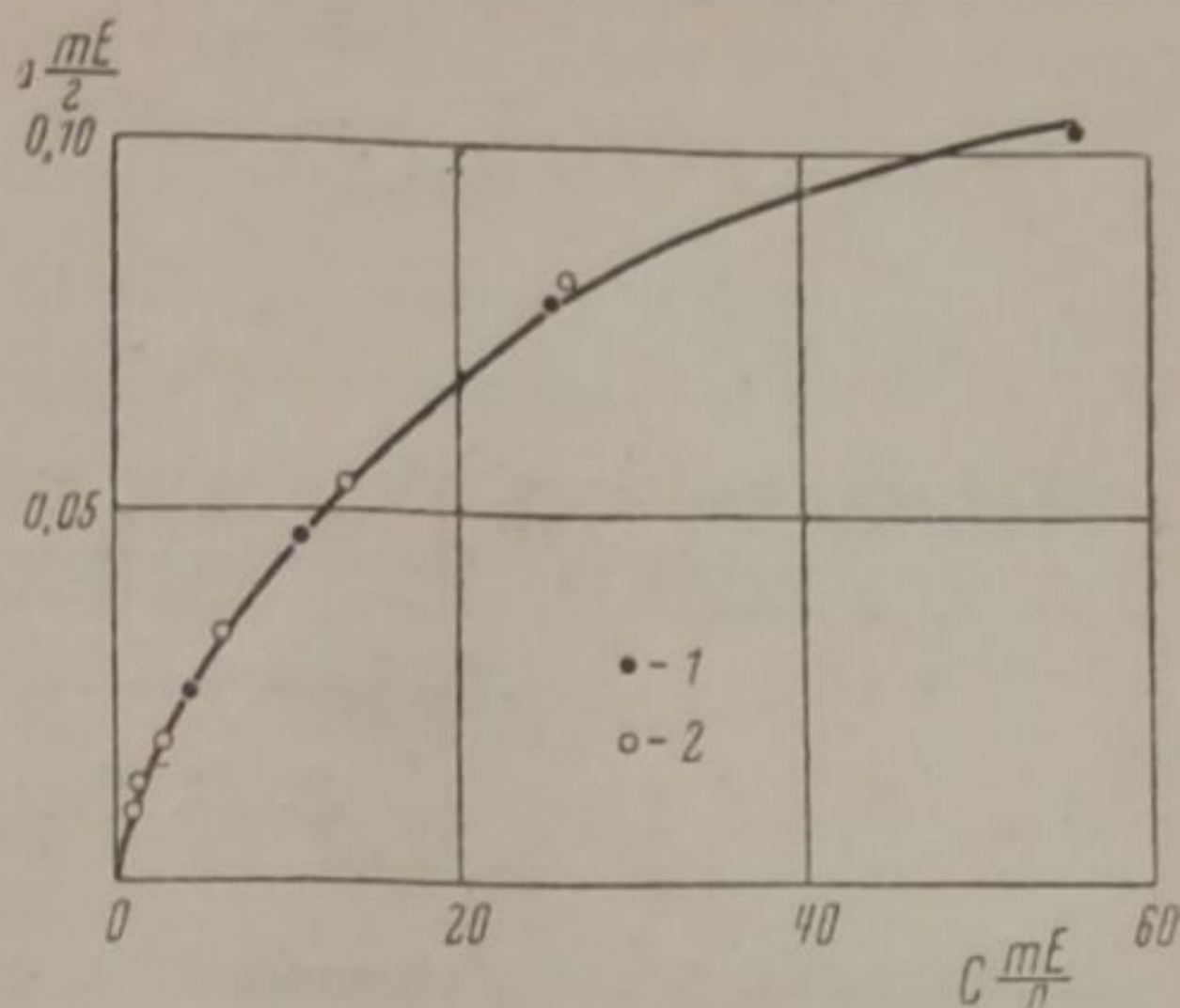


Рис. 5. 1 — адсорбция, 2 — десорбция

3. Благодаря этому можно добиться полного совпадения кривых адсорбции и десорбции, что является очень важным подтверждением написанного выше уравнения (2).

4. Устанавливаемое равновесие в первом приближении можно рассматривать как подчиняющееся классическому закону действия масс.

В случае хлористого калия в области концентраций от ~ 5 до ~ 100 mE/l получается достаточно хорошее совпадение констант равновесия [уравнение (4)].

Поступило в редакцию
2 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Лепинь и Г. Страхова, Журнал физич. химии, 8, 403, 1936.
2. Z. physik. Chem., (A) 143, 41, 1929; 148, 233, 1930.
3. Miller, J. Am. Chem. Soc., 46, 1150, 1924.
4. Л. К. Лепинь и Г. В. Страхова, Колл. журнал, 1, 239, 1935.
5. M. Tscherewetzky, Z. physik. Chem., 136, 34, 1928.

СМАЧИВАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ КАК ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПРИРОДЫ ИХ ПОВЕРХНОСТИ И НОВЫЙ МЕТОД ЕЕ ИЗМЕРЕНИЯ

З. В. Волкова

Неполярные жидкости — бензол, толуол и т. д. — хорошо смачивают все твердые тела, так как поверхностное натяжение их сравнительно низко. Явления смачивания поверхности твердых тел водой благодаря сложным адсорбционным процессам на поверхности твердого тела, а также благодаря высокому поверхностному натяжению воды специфичны для различных твердых тел. Исследования по смачиваемости твердых тел водой показали, что основные законы капиллярности в действительности не подтверждаются (гистерезис смачивания). Много работ по исследованию смачиваемости твердых тел водой посвящено выяснению причин расхождения опытных данных с законами капиллярности, но до сих пор вопрос остается неразрешенным, и неопределенными остаются способы оценки смачиваемости поверхности твердых тел водой (например ставится часто вопрос об определении «равновесных» углов смачивания, которые едва ли существуют).

Во всех исследованиях по смачиваемости не уделяется внимания изучению изменения ее в зависимости от времени соприкосновения поверхности твердых тел с различными средами. Между тем исследование зависимости смачиваемости от времени соприкосновения поверхности твердых тел с жидкостями определенно показывает, что краевые углы часто резко меняются при изменении времени контакта твердого тела с жидкостью и без указания его становятся непригодными для оценки смачиваемости твердых тел.

Исследование изменения смачиваемости в зависимости от времени контакта твердого тела с жидкостью представляет интерес также потому, что это явление указывает на наличие адсорбционных процессов, протекающих во времени на поверхности твердых тел и меняющих ее свойства.

Мы поставили себе целью: 1) провести сравнительную оценку методов определения смачиваемости, 2) разработать новые методы исследования смачиваемости твердых тел, связанные не только с оценкой краевых углов смачивания, но и с изучением формы капиллярной поверхности жидкости, введенной в соприкосновение с поверхностью твердого тела, 3) возможно точно исследовать смачиваемость некоторых минералов в связи с выяснением пригодности и чувствительности метода смачивания для оценки молекулярной природы поверхности минералов.

I. Смачиваемость поверхности твердых тел и методы ее оценки

Уравнение равновесия системы жидкость — газ — твердое тело может быть задано условием: при всех возможных вариациях формы поверхности жидкости (при неизменном ее объеме) свободная энергия системы должна оставаться величиной постоянной,

и если равновесие устойчиво, то она должна иметь минимальное значение

$$\delta\Phi = 0. \quad (1)$$

Расчет полного изменения свободной энергии системы, проведенный по методу Гаусса¹, приводит к уравнению

$$\sigma_{12} \int \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] dS \delta n + \rho_0 g \int z dS \delta n + \int [\sigma_{12} \cos \Theta + \sigma_{13} - \sigma_{23}] dl \delta a = 0, \quad (2)$$

где σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — газ, σ_{13} — на границе твердое тело — газ, σ_{23} — на границе жидкость — твердое тело, R_1 и R_2 — радиусы кривизны элемента поверхности жидкости dS , сдвигаемого на расстояние δn по нормали, z — высота элемента поверхности жидкости над некоторым уровнем, принятым за нулевой, dl — длина участка линии трехфазной границы, δa — сдвиг линии трехфазной границы при перемещении ее по поверхности твердого тела, Θ — краевой угол смачиваемости и ρ_0 — плотность жидкости.

Из уравнения (2) можно получить следующие два равенства, при условии постоянства объема жидкости в системе твердое тело — жидкость — газ:

$$\sigma_{12} \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] + \rho_0 g z = \text{const} \quad (3)$$

и

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{13}}. \quad (4)$$

Равенство (3) выражает первый закон капиллярности Лапласа, по которому следует, что на искривленных поверхностях жидкости имеется избыточное давление, зависящее от ее поверхностного натяжения и кривизны поверхности.

Из равенства (3) может быть получено дифференциальное уравнение капиллярной поверхности жидкости, которое в том случае, если эта поверхность является поверхностью тела вращения, имеет следующий вид:

$$\sigma_{12} \left[\frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} + \frac{\frac{dz}{dx}}{x \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2}} \right] = \text{const} \pm \rho_0 g z. \quad (5)$$

Знак $+$ нужно брать для капель, нанесенных на поверхность твердого тела и пузырьков воздуха, прижатых силой, равной их гидростатическому вектору, к поверхности твердого тела, погруженного в воду, а также для выпуклой поверхности жидкости в капиллярных трубках. Знак $-$ берется для висящих капель вогнутой поверхности жидкости в капиллярных трубках и пузырьков воздуха, отрывающихся от поверхности твердого тела, в воде. Значение константы уравнения (5) равно $\rho_0 g z$ для капиллярных трубок и $\frac{2\sigma}{R}$ (R — радиус кривизны вершины пузырьков и капель) для капель и пузырьков.

Существует много методов интегрирования уравнения (5). Аналитические методы интегрирования разработаны Нейманом¹, Пуас-

соном¹, Релейем¹, Фершаффельтом и др.¹; они могут быть названы методами постепенного приближения. Я применила в дальнейшем графический метод интегрирования уравнения (5), предложенный Томсоном.

Равенство (4) выражает второй закон капиллярности Лапласа, по которому следует, что краевой угол смачивания Θ остается постоянным для трех заданных тел (твердого, жидкого и газообразного) независимо от формы капиллярной поверхности жидкости, а также формы твердого тела, если σ_{12} , σ_{13} и σ_{23} остаются неизменными.

Для характеристики смачиваемости всегда использовался второй закон капиллярности, т. е. условие постоянства краевого угла смачивания.

Для оценки смачиваемости принято определять следующие величины: 1) разницу свободных энергий границ раздела твердое тело — газ и твердое тело — жидкость, равную работе погружения, т. е. работе, необходимой для замещения поверхности раздела твердое тело — воздух на поверхность раздела твердое тело — жидкость. Эта величина названа была Г. Фрейндлихом² и Бартеллем³ напряжением прилипания и Галлером⁴ — напряжением смачивания:

$$\beta = \sigma_{12} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \Theta. \quad (6)$$

П. А. Ребиндер⁵ с сотрудниками оценивает смачиваемость B косинусом краевого угла смачивания

$$B = \cos \Theta. \quad (7)$$

Для характеристики смачиваемости поверхности твердого тела определяется также работа прилипания, которая может быть вычислена по уравнению

$$W = \sigma_{12} + \sigma_{13} - \sigma_{23}. \quad (8)$$

Вынося σ_{12} за скобки, получаем

$$W = \sigma_{12} [1 + \cos \Theta]. \quad (9)$$

Итак оценка смачиваемости может быть дана по значению B , напряжению смачивания β и работе прилипания W . Во всех случаях, так как нельзя измерить σ_{13} и σ_{23} , приходится определять краевой угол смачивания Θ . В табл. 1 приводятся значения β и W для некоторых определенных значений угла смачивания Θ .

Основным затруднением при оценке смачиваемости является видимое противоречие экспериментальных данных с положениями теории капиллярности: углы смачивания не остаются постоянными для одного и того же твердого тела и жидкости. Как известно, при измерениях краевых углов большую роль играет гистерезис смачивания, и значения угла Θ зависят от: 1) направления перемещения трехфазной границы в сторону жидкости или в сторону газообразной фазы⁶; 2) скорости перемещения трехфазной границы; 3) порядка смачивания (вытеснение жидкости газом Θ_{21} или, наоборот, Θ_{12} ⁶); 4) размера пузырька, прилипшего к поверхности твердого тела в жидкой среде⁷, и размера капли жидкости на поверхности твердого тела в среде газообразной⁸.

Таблица 1

Θ	β	β	W
0	1	σ_{12} или больше	$2\sigma_{12}$ или больше
90°	0	0	σ_{12}
180°	-1	$-\sigma_{12}$ или меньше	0

твердого тела в среде газообразной⁸.

Зависимость углов смачивания от направления перемещения трехфазной границы в сторону жидкой или газообразной фазы по поверхности твердого тела была названа Сельманом⁹ гистерезисом смачивания и изучалась многими авторами. Зависимость углов Θ от порядка смачивания, названная П. А. Ребиндером⁵ статическим гистерезисом смачивания, широко изучается им и его сотрудниками.

Существование гистерезиса смачивания объясняется Сельманом⁹ изменением поверхностного натяжения твердого тела вследствие взаимодействия его молекул с молекулами жидкости; Бозанке и Гартлей¹⁰ разделяют этот взгляд. Адам и Джессоп¹¹ объясняют наличие гистерезиса смачивания трением трехфазной границы (угол Θ зависит от шероховатости поверхности), одинаковым как при перемещении ее в сторону жидкой, так и газообразной фазы. Аблетт¹², Райдель¹³, Бартелль³, Галлер⁴, Ребиндер⁵ и др. разделяют взгляд Сельмана и приписывают гистерезис смачивания адсорбции газов и жидкостей на поверхностях твердых тел, изменяющей поверхностное натяжение на границе раздела его поверхности с газом и жидкостью.

Постоянство и воспроизводимость гистерезисных углов смачивания при данных условиях их измерения и данной обработке поверхности твердого тела указывают, безусловно, на постоянство достигнутых состояний его поверхности. С этой точки зрения отсутствие постоянства краевого угла смачивания при любых смещениях границы раздела трех фаз (гистерезис смачивания) дает возможность сказать, что метод измерения смачиваемости достаточно чувствителен для обнаружения тех изменений, какие вносятся на поверхность твердого тела адсорбцией соприкасающихся с ним жидкостей и газов. Смачиваемость твердого тела, характеризующую особый вид взаимодействия поверхности твердого тела и жидкости, нельзя задавать однозначно «равновесным» углом смачивания, которого вообще не существует. Необходимо для характеристики молекулярной природы поверхности твердых тел изучать условия передвижения трехфазной границы по его поверхности в сторону газообразной фазы, а также и обратный процесс стекания жидкости с поверхности твердого тела, или исследовать как процесс вытеснения воздуха жидкостью с поверхности твердого тела, так и обратный процесс вытеснения жидкости воздухом. Исследование смачиваемости твердых тел, мне кажется, необходимо проводить одновременно с исследованием характера адсорбционного взаимодействия поверхности твердых тел и воды (водных растворов электролитов, поверхностно активных веществ и т. д.) для оценки молекулярной природы их поверхности, так как исследование характера адсорбционного взаимодействия поверхности твердых тел и воды (водных растворов) может дать возможность не только получить количественную оценку смачиваемости поверхности минерала, но и выявить причины гистерезиса смачивания.

Едва ли можно найти твердые тела, поверхность которых оставалась бы неизменной при соприкосновении с водой; при длительном пребывании твердых тел в воде может происходить растворение их, выщелачивание, приводящее к глубокому изменению решетки их поверхности; пребывание же в воде в течение более короткого времени меньше изменит его поверхность, поэтому представляет интерес также исследование зависимости смачиваемости поверхности твердых тел от времени соприкосновения поверхности их с водой (водными растворами).

Методы измерения смачиваемости твердых тел могут быть разделены на: 1) методы измерения смачиваемости порошков и 2) на методы измерения смачиваемости макроповерхностей твердых тел.

Для исследования смачиваемости порошков существуют качественный метод Г. Фрейндлиха¹⁴ и количественный метод уравнивания капиллярного давления в спрессованном порошке Бартелля и Остергофа³ и метод пропитки, разработанный мною¹⁵.

Из методов измерения смачиваемости макроповерхностей твердых тел такие методы, как метод измерения угла смачивания при погружении в жидкость пластинок и цилиндрических трубок, метод вращения пластинок и цилиндров¹⁶ и т. д., не всегда применимы ввиду того, что как поверхности граней спайности кристаллов, так и полированные пластинки твердых тел легче получаются небольшими по площади.

Обычным методом исследования смачиваемости небольших поверхностей твердых тел является метод малой капли жидкости на поверхности твердого тела¹⁷ в воздухе и пузырька воздуха на поверхности твердого тела в воде. Этот метод наиболее широко применяется, и многие авторы, исследовавшие смачиваемость в связи с оценкой флотуемости минералов (П. А. Ребиндер³, И. В. Уорк¹⁸ и др.), пользовались им.

Одним из недостатков почти всех методов измерения смачиваемости макроповерхностей твердых тел является неточность измерения угла смачиваемости проведением касательной, т. е. наложением прямой на участки кривой меридианного сечения поверхности жидкости около трехфазной границы (капиллярная поверхность жидкости наблюдается под микроскопом, проектируется на экран или фотографируется). Как бы ни были выбраны условия для наблюдения формы капель и пузырьков, погрешность измерения угла методом проведения касательной остается высокой; кроме того, поверхность твердого тела не может быть совершенно однородной, и представляет интерес оценка смачиваемости некоторого участка ее вдоль линии контакта.

Недавно Мекк¹⁹ предложил метод измерения смачиваемости, который сводится к промеру: 1) высоты капли жидкости h , 2) радиуса окружности контакта ее с поверхностью твердого тела x и 3) наибольшего расстояния точек меридианного сечения капли от ее оси R_0 . Этот метод был использован Бартеллем²⁰ для исследования смачиваемости ряда тел. Для углов, меньших 90° , Мекк установил, что для капель малого размера деформация под действием силы веса при прилипании к твердому телу так мала, что угол Θ можно найти по формуле

$$\operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} = \frac{h}{x}. \quad (10)$$

Для углов, больших 90° (второй метод измерения смачиваемости Мекка), нужно вычислить по расстоянию R_0 радиус кривизны вершины капли или пузырька R , используя способ Фершаффельта²¹ и

Сегдена²², который сводится к подстановке значения $\frac{2\sigma}{R\rho_0 g}$ вместо

высоты подъема жидкости в капиллярных трубках H в формулу Релея²³ для узких трубок и $\leq \Theta = 0$; эта подстановка приводит к выражению

$$R = R_0 + \frac{R_0^3}{3a^2} - \frac{2R_0^5}{9a^4} (3\lg 2 - 2) + \frac{R_0^7}{27a^6} [78\lg 2 - 53] \dots, \quad (11)$$

где $a = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho_0 g}}$ [для определения R можно ограничиться двумя чле-

нами уравнения (10), если R_0 невелико; значение a для воды равно 0,385 см при 20° С].

По значениям R , R_0 и h вычисляются отношения $\frac{h}{R_0}$ и $\frac{R_0}{R}$, по которым находятся затем углы смачивания Θ . Для нахождения углов Θ Мекк приводит таблицу, полученную им из таблиц Бешфорса и Адамса²⁴, в которой для различных значений отношений $\frac{h}{R_0}$ и $\frac{R_0}{R}$ приводятся углы Θ .

Метод Мекка, изученный и примененный нами для исследования смачиваемости минералов, дает возможность достаточно быстро и с большей точностью проводить измерения краевых углов. Но нахождение углов Θ интерполированием по таблицам не дает одинаково точных результатов для различных интервалов отношений

$$\frac{h}{R_0} \text{ и } \frac{R_0}{R}.$$

Особенно неточным становится метод Мекка для малых углов; углы меньше 20° по приведенным таблицам определены быть не могут.

II. Новый метод измерения смачиваемости твердых тел. Смачиваемость талька

Для исследования смачиваемости поверхности минералов мы разработали метод, который требует несколько длинного расчета, но позволяет одновременно исследовать форму поверхности капель и пузырьков (уклонение формы капель и пузырьков от шарообразной вследствие прилипания к поверхности твердых тел); этот метод сводится к построению кривой меридианного сечения капель и пузырьков; он применим для углов Θ , меньших 90° в случае пузырьков, и углов Θ , больших 90° в случае капель, т. е. особенно удачно он может быть использован для исследования смачиваемости поверхности твердого тела, погруженного в воду и водные растворы (к исследованию процесса вытеснения жидкости с поверхности твердого тела воздухом).

Результаты, полученные этим методом, надежны потому, что может быть сделан контроль правильности определения угла смачивания методом построения кривой меридианного сечения капли или пузырька.

Условие равновесия капли, нанесенной на поверхность твердого тела, а также пузырька воздуха, прижатого силой, равной его гидростатическому вектору, к поверхности твердого тела, в воде может быть задано уравнением

$$V(\rho_0 - \rho_1)g = \pi x^2 \sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] - 2\pi x \sigma \sin \Theta, \quad (12)$$

где V — объем пузырька (капли), x — радиус контура трехфазной границы, R_1 и R_2 — радиусы кривизны поверхности пузырька (капли) у контура прилипания и ρ_1 — плотность воздуха. Уравнение (11) отличается от уравнения, выведенного А. Н. Фрумкиным и Б. Кабановым²⁵ и независимо от них И. В. Уорком¹⁸ и выражающего условие равновесия пузырька воздуха, прилипшего к поверхности твердого тела, тем, что в правой части уравнения знаки переменены на обратные, так как в нашем случае сила веса (гидростатический вектор) дает давление, противодействующее давлению Лапласа. Радиус кри-

визны пузырька (капли) у контура прилипания для сечения, перпендикулярного к меридианному, может быть определен уравнением

$$R_1 = \frac{x}{\sin \Theta}. \quad (13)$$

Соединяя равенство (12) и (13), получаем уравнение

$$V(\rho_0 - \rho_1)g = \pi x^2 \sigma \left[\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right], \quad (14)$$

по которому следует, что в отличие от случая, рассмотренного Б. Кабановым, А. Н. Фрумкиным и Уорком, для пузырьков, прижатых силой веса (гидростатический вектор) к поверхности твердого тела, радиус кривизны меридианного сечения у контура прилипания R_2 должен быть меньше радиуса кривизны сечения, ему перпендикулярного, R_1 .

Таблица 2

№ по пор.	x, R_0, h, θ_{21}	R, R_1, R_2	$V\rho_0 g$	F	$2\pi x\sigma$	$\sin \theta_{21},$ θ_{21}	θ'_{21}
1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,0920 0,0930 0,106 80°	0,0948 0,0933 0,085	2,2069	43,6642	42,061	0,9857 80°,3	79,7
2	0,0750 0,0795 0,105 72°,5	0,0833 0,0849 0,0712	1,5630	33,7191	34,288	0,9348 69,2	68°
3	0,074 0,0825 0,1175 63°	0,0838 0,0849 0,0735	1,9846	31,436	33,84	0,8717 60°,7	61,6
4	0,052 0,070 0,1145 54°	0,07077 0,07186 0,0629	1,2214	18,421	23,77	0,7236 46,6	—
5	0,06335 0,0825 0,01335 56°	0,0837 0,0859 0,0713	2,2072	23,549	28,963	0,7362 47°,3	45°,6
6	0,0435 0,0607 0,103 52°,5	0,0612 0,06225 0,0555	0,83498	14,136	19,887	0,699 44,3	41,5
7	0,03975 0,0630 0,1095 44°	0,0635 0,0661 0,0560	0,9892	11,9098	18,173	0,6009 36,9	37,5
8	0,036 0,060 0,109 40°	0,06048 0,0618 0,0518	0,8591	10,503	16,559	0,5824 35,6	35,2

Дифференциальное уравнение поверхности пузырька (капли) может быть дано согласно вышесказанному в следующем виде:

$$\sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] + g(\rho_1 - \rho_0)z = \frac{2\sigma}{R}. \quad (15)$$

Если R_1 и R_2 — радиусы кривизны у контура прилипания, то $z = h$, где h — расстояние от вершины пузырька до его основания. Полагая, что плотность воздуха мала по сравнению с плотностью воды, заменяем разницу $(\rho_0 - \rho_1)$ через ρ_0 ; уравнение (14) получает тогда следующий вид:

$$\frac{2\sigma}{R} + \rho_0 g h = \sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]. \quad (16)$$

Соединяя уравнения (14) и (16), можно получить равенство, по которому может быть вычислено значение $\sin \Theta$, а следовательно может быть определен и угол Θ :

№ по пор.	x, R_0, h, Θ_{21}	R, R_1, R_2	$V \rho_0 g$	F	$2\pi x \sigma$	$\sin \Theta_{21};$ Θ_{21}	Θ_{21}'
1	2	3	4	5	6	7	8
9	0,04875 0,08225 0,1428 42°	0,08849 0,09112 0,0671	2,1342	14,058	22,288	0,535 32°,8	32°,4
10	0,0365 0,0645 0,114 37°	0,0651 0,0689 0,0564	1,0769	9,8235	16,687	0,530 32°,1	32°,6
11	0,030 0,0645 0,120 30°,5	0,0651 0,0742 0,0530	1,113	6,6527	13,715	0,4039 23°,8	23°,2
12	0,03475 0,07775 0,1417 30°	0,07881 0,0965 0,0591	1,8139	7,5316	15,887	0,3599 21°,1	19°,3
13	0,0322 0,0740 0,133 25°,7	0,0749 0,0917 0,057	1,5833	6,7531	14,722	0,3512 20°,6	—
14	0,02675 0,0765 0,143 17°,3	0,0775 0,1192 0,0517	1,7924	4,6368	12,230	0,2244 13°	—
15	0,02825 0,0795 0,1465 18°	0,0806 0,1269 0,0529	2,0108	4,8865	12,915	0,2228 12°,8	—
16	0,0235 0,0712 0,132 17°	0,07206 0,1106 0,049	1,4418	3,728	10,744	0,2129 12°,3	—

$$\sin \Theta = \frac{\pi x^2 \left[\frac{2\sigma}{R} + \rho_0 g h \right] - V g \rho_0}{2\pi x \sigma}. \quad (17)$$

Для вычисления значения $\sin \Theta$ по уравнению (17) необходимо измерить

1) высоту пузырька h , 2) радиус окружности контура прилипания x и 3) расстояние R_0 .

По расстоянию R_0 методом Фершаффельта и Сегдена определяется радиус кривизны вершины пузырька R . Объем пузырька V можно вычислить, сняв координаты кривой меридианного сечения пузырька по приближенной формуле

$$V = \pi \Delta z \left[x_1^2 + x_2^2 + \dots + \frac{x_n^2}{2} + \frac{\Delta z^2}{6} \right], \quad (18)$$

где x_1, x_2 и т. д. — расстояния точек кривой меридианного сечения пузырька от оси вращения.

Для измерения значений R_0, x, h и координат (x, z) точек кривой меридианного сечения пузырьков нами был взят микроскоп (увеличение 40) с горизонтальной трубкой, каретка столика которого могла перемещаться двумя микрометрическими винтами в горизонтальном и вертикальном направлениях. В каретку вклеивался горизонтальный столик для образца минерала или кювета для жидкости с платиновым держателем, в котором укреплялся образец минерала.

Для сравнительной оценки метода Мекка, нашего метода и метода проведения касательной, а также для исследования применимости метода смачивания к оценке молекулярной природы поверхности минералов, мы исследовали этими тремя методами смачиваемость шабровского талька и изменение ее в зависимости от времени соприкосновения поверхности этого минерала с водой (время t менялось от нескольких минут до двух суток).

В табл. 2 в первой графе приводятся, в том порядке, как написаны, значения x, R_0, h и $\angle \Theta_{21}$ (угол Θ_{21} измерялся установкой вертикальной нити креста нитей окуляра вдоль направления касательной к поверхности пузырька у линии контакта; отсчет угла происходил по кругу, деленному на градусы при помощи указателя, соединенного с трубкой окуляра).

Во второй графе табл. 2 даются: 1) радиус кривизны пузырька в его вершине R ; 2) радиус $R_1 = \frac{x}{\sin \Theta_{21}}$, определенный по крайнему углу, вычисленному по уравнению (17), и 3) радиус кривизны R_2 , вычисленный по формуле (16). (Радиусы R, R_1 и R_2 даются в том порядке, как обозначены). Далее в табл. 2 приводятся: 1) гидростатический вектор пузырьков $V \rho_0 g$; 2) сила $F = \left[\frac{2\sigma}{R} + \rho_0 g h \right] \pi x^2$; 3) $2\pi x \sigma$; 4) $\sin \Theta_{21}$ и угол Θ_{21} , вычисленный по формуле (17), и 5) угол Θ_{21} , полученный методом Мекка по отношениям $\frac{h}{R_0}$ и $\frac{R_0}{R}$.

Длины даются в сантиметрах, силы — в динах.

Измерения 1, 2 и 3-го пузырьков были проведены непосредственно после погружения пластинки талька в воду; измерения пузырьков 4, 5, 6-го проводились после 1—1½ час. стояния пластинки талька в воде; измерения 7, 8, 9 и 10-го проводились через 5 час. после погружения пластинки талька в воду. Пузырьки 11, 12 и 13-й получены на пластинке талька, лежащей в воде в течение суток. На вторые сутки сделаны промеры пузырьков 14, 15 и 16-го.

Из данных измерений смачиваемости талька, приведенных в табл. 2, следует, что метод проведения касательной к поверхности пузырьков у трехфазного контура для больших значений Θ_{21} дает значения угла смачивания, совпадающие с вычисленными нашим методом и определенными методом Мекка. Для меньших углов этого совпадения не получается, и отклонения значений Θ_{21} , вычисленных нашим методом и определенных методом Мекка, от измеренных проведением касательной неизменно получаются в сторону уменьшения.

Углы Θ_{21} , вычисленные моим методом, достаточно близко совпадают с определенными методом Мекка, но при углах, меньших 25° , интерполирование по таблицам Мекка становится или ненадежным или его невозможно выполнить, в то время как нашим методом можно измерять и достаточно малые углы Θ_{21} .

Как было упомянуто ранее, метод построения кривой меридианного сечения надежен и интересен тем, что: 1) он дает возможность изучить форму поверхности пузырьков и капель, находящихся в контакте с поверхностью твердых тел, и 2) построением кривой меридианного сечения можно проверять правильность измеренного значения угла Θ_{21} .

Оценить деформацию пузырьков и капель при прилипании их к поверхности твердого тела можно отношением $\frac{R_1}{R_2}$, т. е. отношением радиусов кривизны поверхности пузырька или капли у контура прилипания.

Была исследована зависимость отношения $\frac{R_1}{R_2}$: 1) от размера пузырька и 2) от значения угла смачивания Θ . В табл. 3 приводятся отношения $\frac{R_1}{R_2}$ для пузырьков с максимальным расстоянием точек кривой меридианного сечения от оси, в среднем равным 0,0805 и 0,0642 см (табл. 2).

На рис. 1 построены кривые зависимости отношений $\frac{R_1}{R_2}$ от угла

Таблица 3

R_0	$\frac{R_1}{R_2}$	Θ_{21}
0,07950	1,105	69
0,08250	1,160	61,6
0,07975	1,150	50,2
0,08250	1,205	45,6
0,08225	1,360	32,3
0,07775	1,633	21,1
0,07950	2,412	12,8
0,0607	1,112	44,3
0,0630	1,179	36,9
0,0600	1,193	35,6
0,0645	1,231	32,1
0,0650	1,337	26,5
0,0645	1,401	23,9
0,0632	1,612	15,7

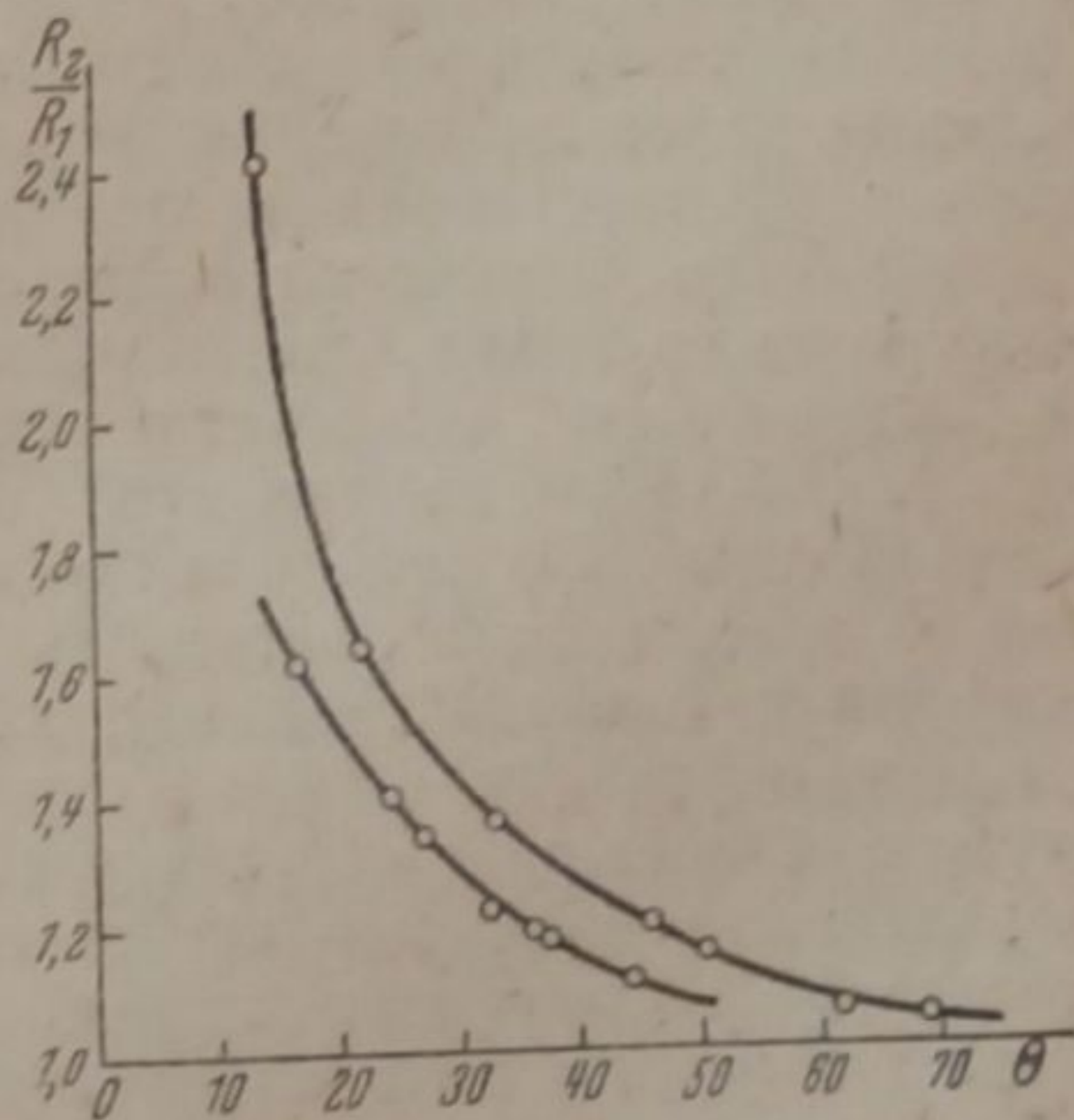


Рис. 1

смачивания Θ_{21} ; кривая I — для пузырьков с средним размером $R_0 = 0,0805$ и кривая II — для пузырьков с средним размером $R_0 = 0,0642$ см. Из данных табл. 3 и кривых рис. 1 следует, что: 1) чем меньше размер пузырька, тем он меньше деформируется при при-

липании (кривая II расположена ниже кривой I), и 2) чем меньше угол смачивания, тем сильнее должен деформироваться пузырек при прилипании.

Как было замечено, при прилипании пузырьков к поверхности твердого тела обычно разрушается прослойка жидкости на участке поверхности твердого тела, меньшем равновесного значения πx^2 , затем, так как капиллярная поверхность не достигла равновесно формы, пузырек растекается по поверхности твердого тела; очевидно, при этом пузырек от большей деформации (от большего отношения $\frac{R_1}{R_2}$) переходит к минимальному отношению $\frac{R_1}{R_2}$, при котором удовлетворяется уравнение равновесия [уравнение (14)]

Подобная деформация капиллярной поверхности жидкости (пузырьков, капель) в момент прилипания совершается против капиллярных сил, поверхность жидкости при этом принимает форму, не подчиняющуюся уравнению (14) и, следовательно, уравнению (17). Переход неустойчивой формы пузырька или капли к устойчивой будет происходить тем быстрее, чем больше разница неравновесной деформации капли и пузырька и деформации при достижении равновесия; деформации пузырьков и капель в момент прилипания будут, очевидно, значительнее у пузырьков большего размера с большими углами прилипания.

Процесс перехода сильно деформированных при образовании трехфазных границ капель и пузырьков к равновесной форме нельзя не принимать во внимание: 1) при рассмотрении причин гистерезиса смачивания, 2) для объяснения зависимости краевого угла смачивания от размеров пузырька (В. С. Веселовский и В. Н. Перцев⁷) (мне не удалось наблюдать зависимости угла смачивания от размера пузырьков на поверхности талька, плавленой канифоли и шеллака при изменении R_0 от 0,025—0,12 см), как и 3) для объяснения установленной И. Свен-Нильсеном зависимости времени разрушения прослойки жидкости между твердым телом и газом при образовании трехфазных границ.

При прилипании пузырьков воздуха к поверхности талька при малых углах смачивания очень медленно устанавливается равновесие: пузырьки № 11—№ 16 с углом прилипания от 20 до 12° в течение 40—50 мин. изменяли размеры x , h и R_0 , пузырьки с большими значениями углов смачивания принимали установившуюся форму и размеры непосредственно после прилипания.

Как было упомянуто выше, метод построения кривой меридианного сечения капли или пузырька для измерения угла смачивания Θ_{21} надежен тем, что можно контролировать правильность полученных результатов, причем этот контроль можно выполнить следующим образом. По значениям радиусов кривизны у контура прилипания R_1 и R_2 можно построить кривую меридианного сечения пузырьков методом Томсона [графическое интегрирование дифференциального уравнения (5)]. Этот метод основан на том, что каждую кривую можно рассматривать состоящей из малых дуг кругов; для определения радиусов кривизны R_1' R_2' участка поверхности на высоте z' по радиусам кривизны участка поверхности R_1 и R_2 на высоте z можно использовать следующее соотношение:

$$\frac{1}{R_1'} + \frac{1}{R_2'} + \frac{gz'(\rho_1 - \rho_0)}{\sigma_{12}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{gz(\rho_1 - \rho_0)}{\sigma_{12}}. \quad (19)$$

Кривые меридианного сечения пузырьков были построены для пузырьков, измерения углов смачивания которых приводятся в табл. 2.

На рис. 2, 3 и 4 даются кривые меридианных сечений для пузырьков № 3, 8 и 12. Измеренные координаты точек поверхности пузырьков x, z нанесены на эти кривые (при построении все размеры увеличены в 100 раз).
Отрезком AC помечены на этих рисунках радиусы R_1 сечений пузырьков, перпендику-

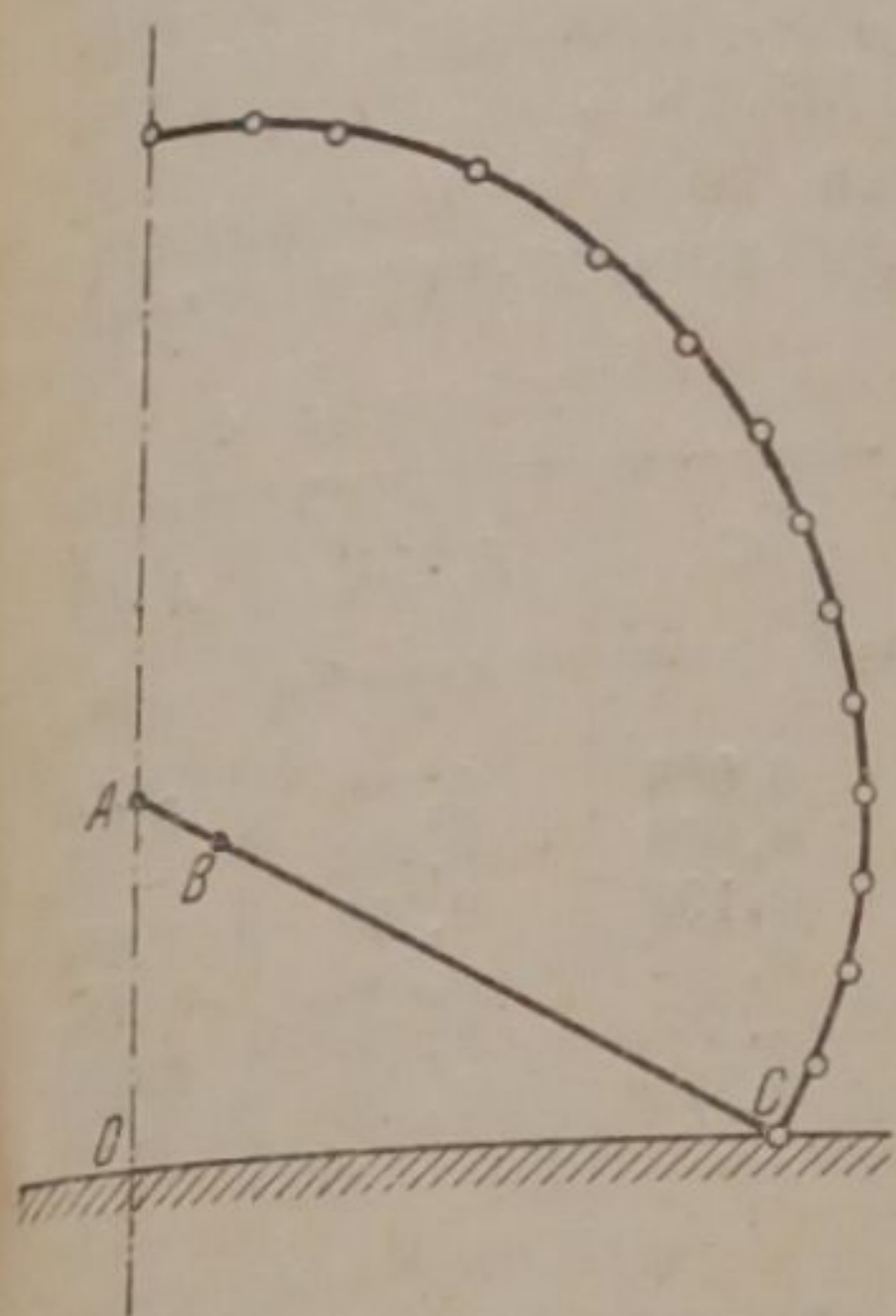


Рис. 2

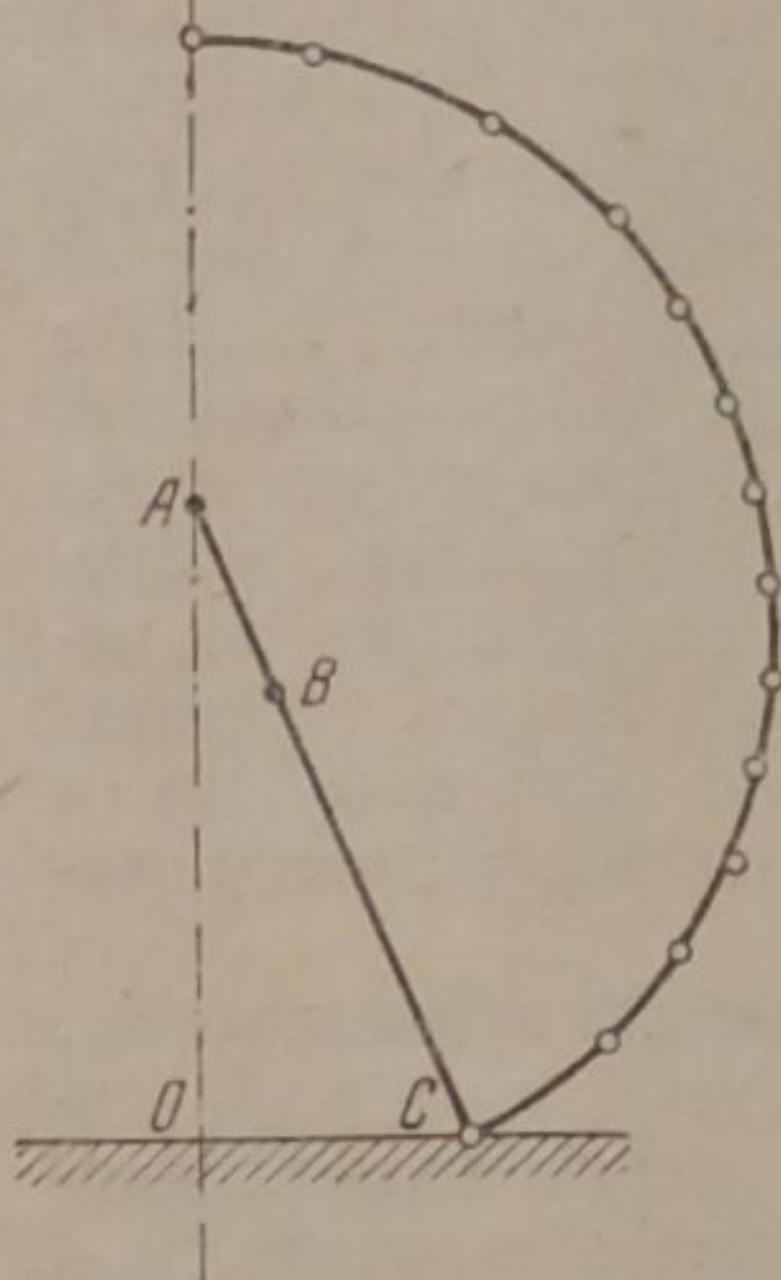


Рис. 3

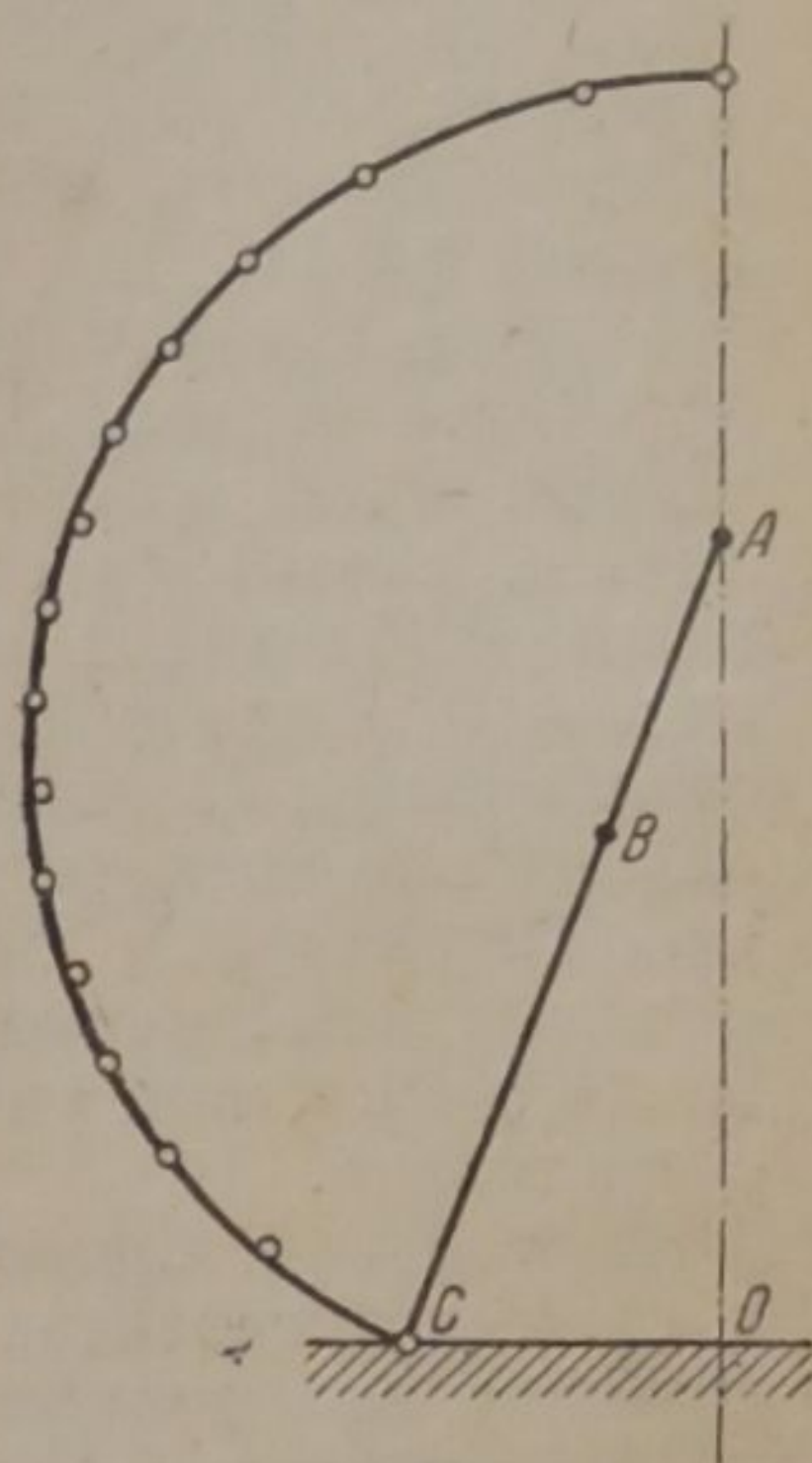


Рис. 4

лярных к меридианным, и отрезками BC — радиусы R_2 сечений меридианных у контура прилипания.

Построение кривых меридианных сечений капиллярных поверхностей методом Томсона может быть выполнено достаточно точно для точек, не близких к оси поверхности вращения, т. е. к оси пузырька. Разница между радиусами R_1 и R_2 при удалении от контура трехфазной границы и приближении к вершине пузырьков становится все меньше. Обычно, при использовании метода Томсона для построения кривой меридианного сечения пузырьков или капель, радиусы главных сечений пузырьков сравниваются до достижения вершины пузырька, и вершина пузырька не может быть построена точно. Тем не менее точки x, z , полученные из измерений, довольно точно следуют кривым меридианных сечений пузырьков, как это следует из рис. 2, 3 и 4, даже и вблизи вершин этих пузырьков; очевидно, это объясняется тем, что разница между радиусами R_1 и R_2 в этой области при построении кривых меридианного сечения получается очень небольшой.

При измерении смачиваемости методом снятия кривой меридианного сечения каплей и пузырьков наибольшая возможная погрешность может равняться 4—5% (при измерении значений x, R_0 и h), но наибольшая возможная ошибка не превышает 0,003 мм, но возможность контроля правильности полученных результатов построением хотя бы нижних участков кривых меридианного сечения способом Томсона значительно повышает надежность измерения смачиваемости.

Как следует из измерения смачиваемости поверхности талька водой, нельзя говорить о том, что существует некоторый постоянный угол смачивания θ_{21} для поверхности талька, так как он значительно изменяется во времени. На пластинке талька, только что опущенной в воду, угол θ_{21} велик и неустойчив ($80, 69, 61,6^\circ$), воздух, адсорбированный тальком, возможно, обуславливает малую

устойчивость и бóльшую величину углов θ_{21} в этом случае. После пребывания пластинки талька в воде в течение 40 мин.—1 часа, углы θ_{21} падают до 46—47°.

Дальнейшее падение углов смачивания, очевидно, обусловлено тем, что взаимодействие поверхности талька с водой непрерывно изменяет эту поверхность; через двое суток тальк делается мягок, и вода стекает с его поверхности, как с поверхности хорошо смачиваемой слюды; причем интересно, что при высушивании пластинки талька на воздухе смачиваемость ее водой вновь падает.

Чтобы выяснить характер взаимодействия воды с поверхностью талька, было исследовано содержание ионов магния в воде при различных значениях pH (значения pH изменялись добавкой к воде изовалериановой кислоты) после выстаивания талька в де-стиллированной воде и растворах изовалериановой кислоты в течение одного часа. Титрованием определялась концентрация изовалериановой кислоты до и после адсорбции ее на поверхности частиц талька.

В табл. 4 приводятся значения A_1 , в граммэквивалентах на 1 г талька, адсорбции на порошке талька изовалериановой кислоты, а также значения A_2 —содержания ионов магния в воде, также вычисленные в граммэквивалентах на 1 г талька.

Содержание ионов магния определялось методом Шмитца, т. е. осаждением его фосфорнокислым аммонием. Равновесные концентрации изовалериановой кислоты C даются в табл. 4 в процентах.

Из измерений адсорбции изовалериановой кислоты и содержания ионов Mg в воде и растворах этой кислоты следует, что тальк выщелачивается, причем ионы Mg переходят в воду, обмениваясь на ионы водорода; процесс выщелачивания ускоряется при повы-

Таблица 4

C	$A_1 \cdot 10^4$	$A_2 \cdot 10^4$
0,000	0,000	0,193
0,050	0,388	—
0,100	0,717	0,556
0,226	0,838	0,647
0,388	0,979	0,683
0,777	1,028	0,720

Таблица 5

N_2 п/п.	x_1, R_0, h, θ_{21}	R, R_1, R_2	$V \rho_0 g$	F	$2\pi x \sigma$	$\sin \theta_{21};$ θ_{21}	θ'_{21}
1	0,0464 0,0477 0,0595 80°	0,0481 0,0577 0,0464	0,2833	14,674	14,803	0,9720 76,°5	74,7°
2	0,063 0,0665 0,084 73°	0,06744 0,0661 0,0614	0,8362	19,80	20,07	0,9449 70,°9	72,5°
3	0,05475 0,060 0,083 65°	0,06069 0,06023 0,0558	0,6715	16,537	17,466	0,9088 65,°3	64,96°
4	0,030 0,05725 0,1005 36°	0,05785 0,0531 0,0484	0,6970	5,2417	9,571	0,4754 28,°4	30°

шении pH среды, но он протекает и в воде без добавки изовалериановой кислоты. Этот процесс может продолжаться до глубоких изменений решетки поверхности талька, и, как следует из измерений, приведенных в табл. 2, метод исследования смачиваемости и изменения ее в зависимости от времени соприкосновения поверхности талька с водой достаточно чувствителен для обнаружения этих изменений.

Смачиваемость поверхности талька, оцененная по углу θ_{21} , падает и при стоянии талька в слабых растворах изовалериановой кислоты. В табл. 5. приводятся измерения углов θ_{21} для поверхности талька, погруженного в раствор изовалериановой кислоты концентрации 0,5% ($\sigma = 50,8$ дин/см). Обозначения данных измерений, приведенных в табл. 5, совпадают с обозначениями тех же данных в табл. 2.

Из измерений, приведенных в табл. 5, следует, что углы θ_{21} , полученные на пластинках талька, погруженных в раствор изовалериановой кислоты, при времени выстаивания 30 мин. равны 76—70°; при стоянии талька в растворе изовалериановой кислоты в течение суток углы θ_{21} падают до 28—30°.

Выводы

1. Проведена сравнительная оценка методов измерения смачиваемости поверхностей твердых тел.

2. Разработан новый метод исследования смачиваемости твердых тел, который дает возможность изучать также форму капиллярной поверхности жидкости; результаты оценки смачиваемости, полученные этим методом, надежны потому, что может быть сделан контроль правильности определения краевого угла способом построения кривой меридианного сечения капиллярной поверхности жидкости.

3. Для сравнительной оценки способа измерения смачиваемости Мекка, разработанного нами метода и также метода проведения касательной к участку капиллярной поверхности у линии трехфазной границы, а также для исследования применимости метода смачивания к оценке молекулярной природы поверхности минералов изучена смачиваемость шавровского талька и изменение ее в зависимости от времени соприкосновения поверхности этого минерала с водой.

4. Метод проведения касательной для измерения смачиваемости твердых тел дает результаты, совпадающие с результатами, полученными нашим методом и методом Мекка для значений краевых углов, близких к 90° (от 50 до 90°). Для меньших углов θ_1 метод проведения касательной дает значения θ , превышающие полученные методом Мекка и нашим методом. Углы θ_{21} , полученные нашим методом и методом Мекка, близко совпадают; при углах θ_{21} , меньших 30°, метод Мекка становится ненадежным; для углов, меньших 20°, его использовать нельзя, в то время как наш метод дает возможность измерять достаточно малые углы θ_{21} .

5. Исследовано уклонение формы пузырьков от шарообразной, оцененное величиной $\frac{R_1}{R_2}$, т. е. отношением радиусов кривизны поверхности пузырьков у контура прилипания, в зависимости от размера пузырьков и значения углов смачивания.

6. Исследован характер взаимодействия поверхности талька с водой (при различных значениях pH среды). Обменной адсорбцией ионов Mg решетки талька на ионы водорода объясняется изменение смачиваемости поверхности талька в зависимости от времени соприкосновения ее с водой и водными растворами изовалериановой кислоты.

7. Исследование смачиваемости поверхности минералов, погруженных в воду и водные растворы электролитов, поверхностно-активных веществ и т. д., в связи с выяснением характера адсорбции на поверхности минералов может быть положено в основу оценки молекулярной природы поверхности минералов, так как значения смачиваемости характерны для данного минерала и легко воспроизводимы и постоянны (при исследовании процесса вытеснения жидкости с поверхности минерала необходимо при этом задавать время контакта поверхности минерала с водой или водной средой).

8. Применение метода смачиваемости как одного из чувствительных методов исследования адсорбционного изменения молекулярной природы поверхности минералов дает возможность оценить достигнутое после соприкосновения поверхности минерала с данной средой состояние его поверхности.

9. Адсорбционными процессами на границах раздела фаз, а также тем, что капиллярная поверхность жидкости должна принимать форму, определяемую первым законом Лапласа, могут быть объяснены явления гистерезиса смачивания.

Всесоюзный институт
минерального сырья

Поступило в редакцию
14 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Leipzig, 1928.
2. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1930.
3. Bartell a. Osterhoff, Ind. Eng. Chem., **19**, 1297, 1927; Coll. Symp. Mon., V, 113, 1927; Bartell a. Smith, Ind. Eng. Chem., **21**, 1102, 1929; Bartell a. Fu, Coll. Symp. Mon., VII, 1929; Bartell a. Merrill, J. phys. Chem., **36**, 1178, 1932; J. Phys. Chem., **37**, 543, 1933; Bartell a. Wocley, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3518, 1933; Bartell a. Almy, J. phys. Chem., **34**, 985, 1935; Bartell a. Sloan, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1643, 1929.
4. Haller, Koll. Z., **53**, 247, 1930.
5. P. Reh binder, Lipetz, Rimska ja u. Taubmann, Koll. Z., **65**, 265, 1933; **66**, 40, 1934; Физико-химия флотационных процессов, Металлургиздат, 1933; Исследование в области прикладной физико-химии поверхностных явлений под ред. П. А. Ребиндера. ОНТИ, 1936; Новые исследования в области флотации, Сборник работ под ред. П. А. Ребиндера, ОНТИ, 1937.
6. Rayleigh, Phil. Mag., **30**, 397, 1890; Fr. A. Pockels, Phys. Z., **15**, 39, 1914; I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., **III**, 15, 62, 1920.
7. В. С. Веселовский и В. Н. Перцев, Журнал физич. химии, **8**, 245, 1936.
8. Bartell a. Hatch, Coll. Symp. Mon., II, 1934; Bartell a. Merrill, J. phys. aChem., **36**, 1178, 1923.
9. Sulman, Trans. Inst. Min. Met. Engs., London, **29**, 44, 1920; Publ. Inst. Min. Met. Engs., I, 82, 1919.
10. Basauquet a. Hartley, Phil. Mag., **42**, 456, 1934.
11. Adam a. Jessop, J. Chem. Soc., **127**, 11, 1665, 1925.
12. Ablett, Phil. Mag., **46**, 244, 1925.
13. Rideal, Surface Chemistry, 1926.
14. H. Freundlich, Koll. Beih., **37**, 247, 1933.
15. Z. W. Wolkowa, Koll. Z., **67**, 280, 1934; Acta Physicochimica URSS, **4**, 635, 1936.
16. Coghill a. Anderson, J. phys. Chem., **22**, 237, 1918; Lampert, Koll. Z., **60**, 3, 1932; K. Schulze, Koll. Z., **62**, 294, 1933; Bartell, Curlber son a. Mike A. Miller, J. phys. Chem., **40**, 261, 889, 1936.
17. Quinke, Wied. Ann., **52**, I, 1894.
18. J. W. Waker, J. phys. Chem., **37**, 628, 793, 827, 1933; **39**, 7, 551, 1021, 1933; **40**, 5, 661, 1936; Trans. Am. Inst. Min. Met. Engs., **112**, 245, 265, 267, 1934.
19. Mack, J. phys. Chem., **40**, 150, 169, 1936.
20. Bartell, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1449, 1936.
21. Verschaffelt, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **21**, 366, 1919.
22. Sugden, J. Chem. Soc., **119**, 1483, 1931.
23. Rayleigh, Proc. Roy. Soc., London, A **92**, I, 1814, 1915.
24. Bashfarth a. Adams, Capillary Actian, Cambridge, 1883.
25. B. Kabanow u. A. Frumkin, Z. phys. Chem., A **165**, 433, 166, 316, 1933.
26. J. Sven-Nilssen, Koll. Z., **69**, 230, 1934; Proc. Roy. Swed. Inst. Eng. Res., **133**, 1935.

О ТЕПЛОТАХ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ПЛАТИНЕ. I

Л. Майдановская и Б. Брунс

На неоднородность поверхности катализатора указывает целый ряд работ как по газовой адсорбции на твердых поверхностях, так и по химическим реакциям на них.

Еще Лэнгмюр¹ выдвинул представление о неоднородности каталитической поверхности. Затем это представление было развито Тэйлором^{2,3}, указавшим на то, что атомы на поверхности металла обладают валентными связями, которые не полностью насыщены рядом лежащими атомами.

Одним из основных факторов, приведших исследователей к представлению о неоднородной поверхности, является действие ядов на каталитические реакции. Так, Тэйлор и другие исследователи обратили внимание на то, что даже незначительные количества каталитических ядов, значительно меньшие, чем это нужно для покрытия всей поверхности катализатора мономолекулярным слоем, могут совершенно подавить активность катализатора. Можно предположить, что адсорбция яда протекает таким образом, что в первую очередь насыщаются наиболее ненасыщенные и поэтому особенно активные атомы. Этим, обычно, и объясняется резкое уменьшение каталитической активности, вызываемое иногда очень незначительным количеством яда, причем последующие количества яда, введенные в катализатор, снижают активность значительно меньше, чем первые порции.

Пиз и Стюарт⁴ установили, что при прибавлении $0,03 \text{ см}^3$ окиси углерода к медному катализатору, способному адсорбировать 1 см^3 водорода, его каталитическая активность для восстановления окиси углерода до метана падает до 10% нормальной величины. Из этого опыта можно вывести заключение о том, что не каждый участок поверхности, способный адсорбировать водород, способен также вызывать и гидрогенизацию.

Работы, посвященные изучению зависимости между количеством отравителя, находящегося на поверхности катализатора, и его активностью, можно разбить на две группы.

К первой относятся те работы, которые приводят к выводу о неоднородности катализирующей поверхности, как, например, работа Пиза⁵, изучавшего отравление меди окисью углерода при реакции гидрирования этилена.

Ко второй группе следует отнести работы, в которых авторы нашли линейную зависимость между количеством отравителя на поверхности катализатора и его активностью. Примерами таких исследований могут служить работы Макстедта⁷, Бурштейна^{8,9} и Шурмовской⁶, обнаружившие на катализирующей поверхности не более одного-двух типов каталитически активных участков.

Интересные данные, указывающие на неоднородность поверхности платиновой черни, дает работа Эршлера¹⁰, который исследовал влияние отравителя As_2O_3 на адсорбционную способность платинированного платинового электрода. Маленькие дозы As_2O_3 , безусловно, не покрывшие электрод мономолекулярным слоем, сильно отравляли поверхность. При отравлении гладкого платинового элек-

трода мышьяком емкость его в области водородной адсорбции резко уменьшалась, и окисление электрода начиналось при более катодных потенциалах. Поляризационная кривая начинала менять форму при адсорбции менее $4 \cdot 10^{-9}$ г As на 1 см^2 поверхности платины, что составляет примерно $1/30$ моноатомного слоя.

Другим доказательством неоднородности поверхности катализаторов являлось изменение теплот адсорбции при увеличивающемся количестве адсорбированного вещества. В этой области, так же как и при прогрессивном отравлении катализаторов, данные, полученные различными исследователями, сильно отличаются друг от друга.

Над определением теплот адсорбции работало много исследователей, как, например, Тэйлор, Фрилинг, Уорд, Кистяковский, Шваб, Биб и др. Биб¹¹ при изучении теплоты адсорбции водорода и окиси углерода на меди нашел, что теплота адсорбции не зависит от количества газа, адсорбированного поверхностью. Найденные им значения теплот адсорбции водорода на меди равны $12-13\,000 \text{ кал.}$ Россель¹² тоже не нашел значительного изменения теплоты адсорбции с увеличением адсорбции кислорода на никеле.

Уорд¹³ при определении теплоты адсорбции водорода на меди пришел к таким же выводам. Он нашел для определенного образца металла значение этого теплового эффекта равным $33\,000 \text{ кал.}$ на 1 моль адсорбированного водорода. При этом можно было повторять адсорбцию и десорбцию в течение продолжительного времени, и эта величина не снижалась. Однако, если металл подвергался обработке при 150° , то в новой серии опытов наблюдалось уменьшение теплоты адсорбции, повидимому, вследствие спекания адсорбента. После ряда последовательных обработок молекулярная теплота адсорбции падала до $12\,750$, $11\,900$, $9\,800$ и $8\,600 \text{ кал.}$ Однако при каждом изменении поверхности адсорбента все же получалась линейная зависимость теплот адсорбции от полного количества адсорбированного вещества.

Аналогичные результаты были получены Макстедом и Хасид¹⁴ и Макстедом и Мун¹⁵ для водорода на платине. Адсорбция проводилась в обоих случаях при комнатной температуре, с 12 г в первом случае и с $16,57 \text{ г}$ во втором случае платиновой черни, которая предварительно обезгаживалась при 100° в течение 12 час. В обоих случаях были получены постоянные значения теплот адсорбции, т. е. $17\,000-18\,000 \text{ кал}$ на 1 г/моль водорода, независимо от количества предварительно адсорбированного газа.

Однако в то время, как эти авторы наблюдали постоянство теплот адсорбции при увеличении адсорбированного количества газа, другие работы указывают на изменение теплот адсорбции с изменением адсорбированного газа. Кроме того, ряд авторов наблюдал рост теплот адсорбции при первых количествах адсорбированного газа, а затем падение их по мере дальнейшего увеличения концентрации газа на поверхности, т. е. наличие максимума на кривой: теплота адсорбции — количество адсорбированного газа. Так, Фрилинг¹⁶ нашел, что дифференциальный тепловой эффект адсорбции водорода на никеле растет от низших значений до максимума в $30\,000 \text{ кал}$ на 1 моль адсорбированного водорода по мере увеличения содержания водорода на металле. При дальнейшем увеличении количества адсорбированного водорода эта величина начинает падать.

Такую же форму кривой для зависимости дифференциального теплового эффекта адсорбции от количества адсорбированного газа, именно — наличие максимума, получили Тэйлор и Кистяковский¹⁷ для водорода на меди. Максимальный тепловой эффект адсорбции оказался равным около $18\,000 \text{ кал}$ на 1 моль .

В последующей своей работе Тэйлор, Кистяковский и Перри¹⁸ высказали ряд соображений по поводу возможных ошибок при работе с калориметром.

Позднее Швабом и Бреннеке¹⁹ была дана подробная критика экспериментальных работ, в которых при измерениях дифференциальных теплот адсорбции были получены кривые с максимумом. Ими было показано, что такие кривые могли получаться в результате ошибок эксперимента.

Флосдорф и Кистяковский²⁰, изучавшие теплоты адсорбции H_2 , O_2 и паров воды на платиновой черни, приготовленной различным образом, и на цинк-хромовом катализаторе, показали, что теплоты адсорбции зависят от адсорбционной способности приготовленного окисла. Теплоты адсорбции для платиновой черни изменяются с 33 000 кал до 3 000—4 000 кал. Тепловая обработка катализатора, как и способ его приготовления, изменяют его теплоту адсорбции.

Гарнер и Кингман²¹ показали, что теплоты адсорбции не дают максимума, но дифференциальная теплота адсорбции постепенно падает с увеличением концентрации газа на поверхности. Гарнер и Кингман производили измерения для водорода на катализаторах окисного типа.

Из приведенного краткого обзора работ по дифференциальным теплотам адсорбции газов на металлах видно, что, даже работая с одними и теми же объектами, разные авторы находили совершенно различные зависимости теплот адсорбции от заполнения поверхности. Так, для системы водород — медь Уорд¹³ нашел постоянные значения теплот адсорбции в то время, как Тэйлор и Кистяковский получили очень сложную зависимость дифференциальных теплот от заполнения поверхности.

Существенным недостатком многих работ является то, что при работе калориметрическим методом нельзя выдерживать продолжительное время газ в соприкосновении с поверхностью. Многие авторы производили измерения в течение 5—15 мин. За такой короткий промежуток времени нельзя достичь равновесного распределения адсорбированного газа по участкам различной активности. Если допустить, что перераспределение адсорбированных молекул между участками различной активности идет медленно, то весьма вероятно, что в первый момент адсорбции мы получаем тепловой эффект, представляющий собой некоторое среднее значение для участков различной активности. На такое объяснение наводят описанные выше данные Уорда¹³. Допустим, что Уорд на образцах меди, подвергнутых инактивации путем прогрева, действительно измерял истинные значения теплот адсорбции, и, следовательно, каждый образец имел однородную поверхность. В таком случае мы приходим к выводу, что при нагревании меди исчезают более активные участки и на их место появляются менее активные, причем такой переход происходит каждый раз полностью. Такое объяснение кажется нам очень мало правдоподобным, и к нему нет надобности прибегать, если допустить, что при прямом (калориметрическом) определении теплот адсорбции мы получаем только среднее значение для разных типов участков.

Кроме того, при измерении теплот адсорбции калориметрическим способом (кроме бунзеновского калориметра) обычно опускают в катализатор термометр или термопару, которые вследствие закрепления в одной точке не регистрируют всего выделяющегося тепла из-за плохой теплопроводности металлических порошков.

Ввиду сказанного нам представлялось интересным произвести измерение теплот адсорбции методом, который устранял бы недо-

статки прямых калориметрических определений. Таким методом является расчет теплот адсорбции из изотерм адсорбции, снятых при разных температурах. В последнем случае мы имеем возможность каждый раз выждать установления равновесия между газом и адсорбентом. Естественно, что определения изотерм адсорбции должны производиться при температурах, соответствующих нисходящей ветви изобары активированной адсорбции.

Экспериментальная часть

Для изучения дифференциальных теплот адсорбции указанным методом мы взяли систему водород — платина. Согласно данным Зивертса и Брунинга²² максимум активированной адсорбции водорода на платине лежит около $+60^\circ$, и, следовательно, выше этой температуры мы можем считать адсорбцию обратимой.

Водород, полученный электролитически по способу, описанному в работе Б. Брунса и А. Н. Фрумкина²³, после очистки пропусклся через ловушку с жидким воздухом и собирался в хорошо откачанный приемник, откуда по мере надобности переводился в прибор для опытов.

Для создания большей поверхности платины и придания ей стабильности при нагревании, ее нужно было нанести на подкладку, которая была бы инертна по отношению к водороду при температурах опыта. Предварительные исследования для этой цели асбеста и окиси циркония на адсорбционную способность их к водороду показали, что они способны адсорбировать водород, причем с $200-250^\circ$ начиналась заметная активированная адсорбция. Тогда нам пришлось остановиться на более детально изученном ранее Майдановской²⁴ силикагеле. Силикагель обнаруживал ван-

дер-Ваальсову адсорбцию с -132° до комнатной температуры, а с 200° на нем начиналась активированная адсорбция водорода. Следовательно, в области температур от $+20$ до 200° практически на силикагеле не было никакой адсорбции водорода.

Платинирование силикагеля производилось следующим образом: силикагель пропитывался четыреххлористой платиной с таким расчетом, чтобы после восстановления он содержал 10% платины, высушивался вначале в сушильном шкафу при температуре 105° , а затем прокаливался при температуре 400° и далее восстанавливался в токе водорода в течение 10 дней.

Так как силикагель чрезвычайно трудно отдает поглощенный HCl, то после такого предварительного восстановления он еще промывался декантацией водой до полного удаления ионов хлора, снова высушивался и, наконец, опять обрабатывался в токе водорода при температуре 600° . В последнем случае выделение HCl уже не наблюдалось. Вес адсорбента был равен 26,42 г.

Опыты велись в приборе, изображенном на рис. 1. В кварцевую колбу А помещался адсорбент, который откачивался при 600° в течение 12 час. Для защиты адсорбента от паров смазки и ртути на пути от реакционной колбы имелась U-образная трубка В, которая во время опыта всегда была погружена в жидкий воздух. По окончании откачки краны С и D закрывались, реакционная колба охлаждалась, через кран Е в систему пускался водород, давление которого определялось обычным манометром F или манометром Мак-Леода Н. Затем кран Е закрывался, открывался кран С, и газ приходил в соприкосновение с адсорбентом. Количество водорода бралось с таким расчетом, чтобы после соприкосновения газа с адсорбентом при 60° конечные давления водорода практически равнялись нулю. Однако при впуске водорода в прибор некоторое количество газа оставалось не поглощенным платиной. Чтобы быть уверенным, что мы имеем дело с чистым водородом без примесей.

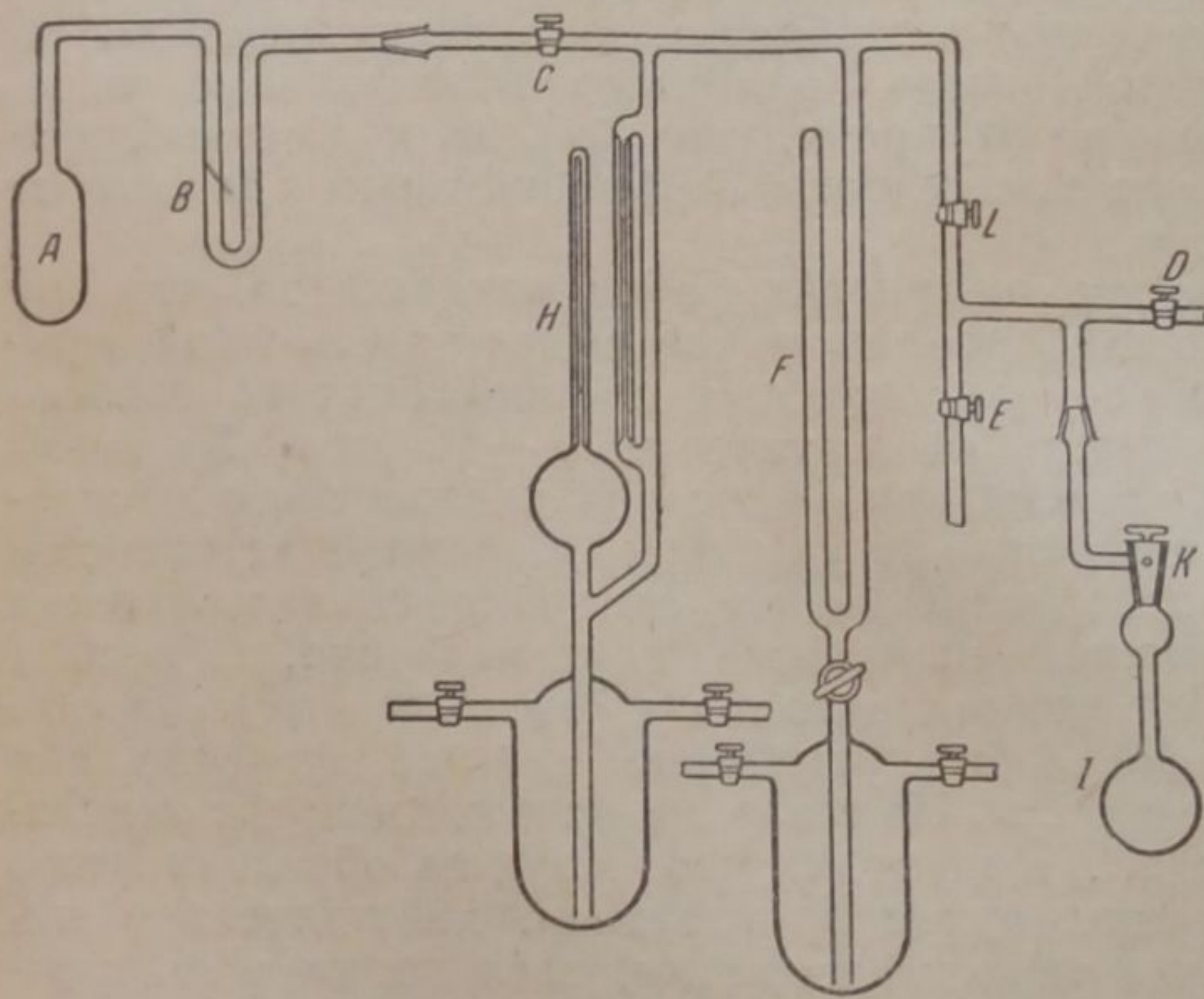


Рис. 1

(например азота), оставшийся газ удалялся поглощением его активированным углем, находящимся в колбочке *J*, погруженной в жидкий воздух. Уголь в колбочке предварительно откачивался при 360°, после чего кран *K* закрывался. Затем закрывался кран *C*, колбочка *J* нагревалась до комнатной температуры, десорбированный газ измерялся манометром Мак-Леода, и прибор опять откачивался до высокого вакуума. Количество поглощенного углем газа вычиталось от газа, взятого для опыта вначале. После этого кран *L* закрывался, открывался кран *C*, колба помещалась в баню с фосфорной кислотой²³, температура которой поддерживалась в пределах одного градуса терморегулятором. При нагревании адсорбента начиналась десорбция газа, причем прибор выдерживался при каждой температуре до установления равновесия. Начальные количества водорода были взяты в пределах от 16,64 до 8,28 см³.

В табл. 1 даны результаты одного из опытов.

Так как в данном интервале температур активированная адсорбция обратима, то каждую точку изменения давления при данной температуре можно было проверить как при нагревании адсорбента, так и при его охлаждении. Проверка равновесного давления при понижении температуры адсорбента дала точно совпадающие результаты с давлением, получаемым при нагревании адсорбента. Это показывает, что адсорбции водорода на силикагеле не происходило, так как силикагель при этих температурах должен адсорбировать необратимо, поскольку максимум адсорбции водорода лежит²⁴ выше 500°.

При нанесении на график изменения давления с температурой получались кривые, при помощи которых можно было произвести подсчет адсорбированного газа при разных температурах. Результаты подсчетов даны в табл. 2.

Таблица 1

Начальное давление 11,89 мм	
Температура в °C	Конечное давление H ₂ в мм Hg
108	0,00109
125	0,00316
152,5	0,0127
172,5	0,0306
191	0,0564
201	0,102

Таблица 2

Температура в °C	100		120		140		160	
	<i>P</i> конечное давление в мм Hg	<i>A</i> количество адсорбированного газа в миллимолях	<i>P</i>	<i>A</i>	<i>P</i>	<i>A</i>	<i>P</i>	<i>A</i>
0,373	0,340	0,365	0,700	0,357	1,26	0,344	2,03	0,326
0,299	0,0383	0,299	0,108	0,296	0,260	0,293	0,54	0,286
0,240	0,00568	0,239	0,0169	0,239	0,0524	0,238	0,15	0,236
0,217	0,00202	0,217	0,00598	0,217	0,0176	0,217	0,052	0,216
0,216	0,00182	0,216	0,00548	0,216	0,0154	0,215	0,047	0,215
0,186	0,00091	0,186	0,00232	0,186	0,0066	0,186	0,0138	0,185

Данные при 180 и 200° нами не были использованы, так как они не внушали доверия из-за возможной активированной адсорбции водорода на подкладке.

При нанесении на рис. 2 изменения логарифма давления с изменением логарифма количества адсорбированного газа при разных температурах мы получали ряд прямых, слегка расходящихся по мере уменьшения количеств адсорбированного газа.

Пользуясь уравнением Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{q}{RT^2},$$

были вычислены теплоты адсорбции для ряда количеств адсорбированного газа на поверхности в интервалах температур между 100—120°, 120—140° и 140—160°. Результаты подсчетов представлены в табл. 3.

Таблица 3

А в милли- молях	Температура в °С			Среднее q
	100—120	120—140	140—160	
0,179	16,94	17,82	19,72	18,16
0,224	16,00	16,47	19,12	17,19
0,282	14,76	15,88	17,65	16,09
0,355	13,83	14,34	16,76	14,97

Как видно из табл. 3, теплота адсорбции водорода на платине равна 18 000—15 000 кал (при 120°), она слегка падает с увеличением количества адсорбированного газа приблизительно на 20%, в то время как количество адсорбированного газа возрастает вдвое.

В ряде работ Фрумкина и Шлыгина^{26, 28} дана картина состояния поверхности платинового электрода в водных растворах. В этих работах был установлен характер зависимости между потенциалом платинированного платинового электрода и количеством сидящего на нем водорода, в различных электролитах (кривые заряжения). Оказалось, что прочность связи водорода меняется с природой электролитов. В подкисленных растворах существует интервал потенциалов, в котором поверхность электрода практически свободна от адсорбированных газов и несет только ионный двойной слой, заряд которого в этом случае полностью определяет величину скачка потенциала. Таким образом в кривой заряжения первая поднимающаяся часть кривой дает прямую связь между изменением потенциала и количеством адсорбированного газа на электроде.

Установлено, что прочность связи водорода с электродом сильно меняется при тепловой обработке электрода. Полученные кривые заряжения электрода, обработанного двухчасовым прогреванием при 40, 60, 80, 200 и 300° в атмосфере водорода, указывают на то, что спекание электрода вызывает уменьшение его общей поверхности, а при допущении неоднородности поверхности, согласно данным опытов, можно предположить, что при тепловой обработке поверхности количество участков уменьшается, но распределение их остается то же самое.

Нам представлялось интересным вычислить потенциал в зависимости от количества адсорбированного газа на платине, чтобы сравнить его с данными Фрумкина и Шлыгина, причем если бы эта зависимость оказалась одинаковой с полученной Фрумкиным и Шлыгиным, то можно было бы говорить о тождественности поверхности нашей платиновой черни с электродом указанных авторов.

С помощью уравнения

$$\varphi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_0}{p_1}$$

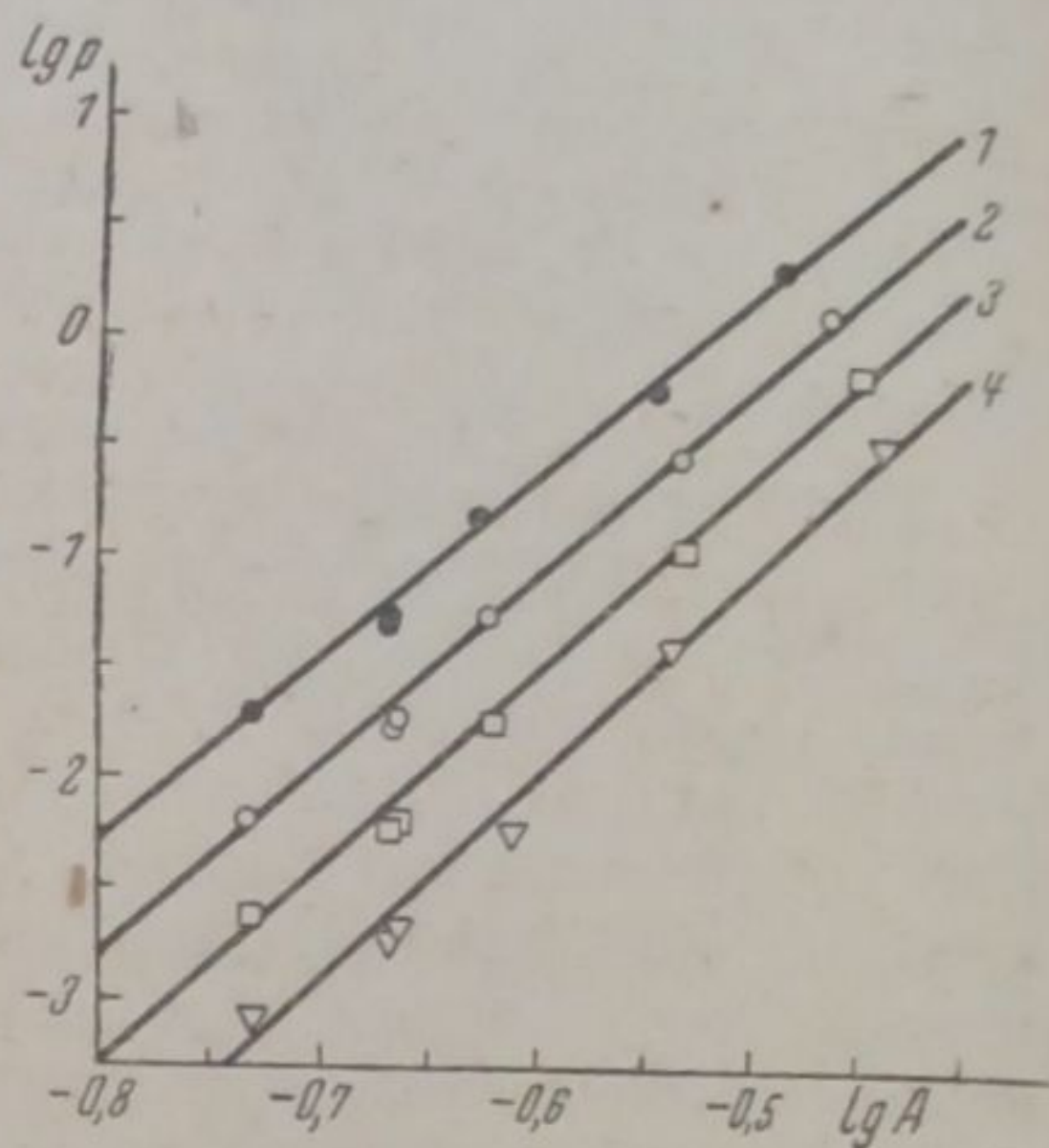


Рис. 2. Изотермы адсорбции водорода на платинированном силикагеле. 1 — при 160°; 2 — при 140°; 3 — при 120°; 4 — при 100°

был вычислен потенциал электрода φ по отношению к обратимому водородному электроду при 760 мм давления P_0 ; P_1 равно равновесному давлению в системе газ—платина при температуре 20°, полученному путем экстраполяции по уравнению Клапейрона—Кла-

Таблица 4

Миллимо- лей H_2 на 1 г адсор- бента	Количество H_2 (эквива- лент в ку- лонах)	φ в V
0,178	34,35	0,2698
0,224	43,23	0,2390
0,282	54,42	0,2078
0,355	68,51	0,1761

узиуса из данных табл. 3. Кроме того, мы наши значения количеств адсорбированного газа пересчитали на кулоны. Результаты подсчетов даны в табл. 4.

Чтобы сравнить наши данные с результатами Фрумкина и Шлыгина, мы заранее делаем допущение, что характер поверхности платины, изученный нами и указанными авторами, одинаков. Иначе говоря, мы предполагаем, что при одинаковом процентном заполнении поверхности в обоих случаях адсорбированный водород имеет одинаковый потенциал, и наоборот: равные потенциалы соответствуют равным долям заполнения поверхности водородом.

Общее количество водорода, находящегося на поверхности платинового электрода у Фрумкина и Шлыгина, можно считать эквивалентным количеству кулонов, затрачиваемых при анодной поляризации насыщенного водородом электрода до момента перехода к кислородному потенциалу. Этот переход настолько резок, что мы не делаем здесь большой ошибки. Далее, мы берем потенциал, вычисленный нами для максимального количества адсорбированного водорода в табл. 3, и находим соответствующий потенциал на кривых Фрумкина и Шлыгина. Считая, что в данном случае мы для обеих поверхностей имеем равный процент заполнения, мы можем нанести остальные точки табл. 3 путем приведения к одной и той же шкале по оси абсцисс. На рис. 3 видно, что полученная нами зависимость между φ и Q (кулоны) не очень разнится от данных Фрумкина и Шлыгина. Если еще принять во внимание, что поляризационные кривые у названных авторов довольно сильно меняются в зависимости от состава электролита, то полученное совпадение в ходе обеих кривых можно считать удовлетворительным.

В заключение можно сделать следующие замечания.

Если вести изучение теплот адсорбции обратимым путем, когда отпадает вопрос о неравновесном распределении количеств адсорбированного газа, то для случая водород—платина получается переменная теплота адсорбции в зависимости от заполнения поверхности. Такой же метод использовали в своих работах Райдил и Баррер^{29, 30}. Их данные по теплотам адсорбции водорода на угле в области ван-дер-ваальсовой адсорбции ($T=70$ и $195^\circ K$) хорошо согласуются (1650 кал/г моль) с данными, полученными Дьюаром

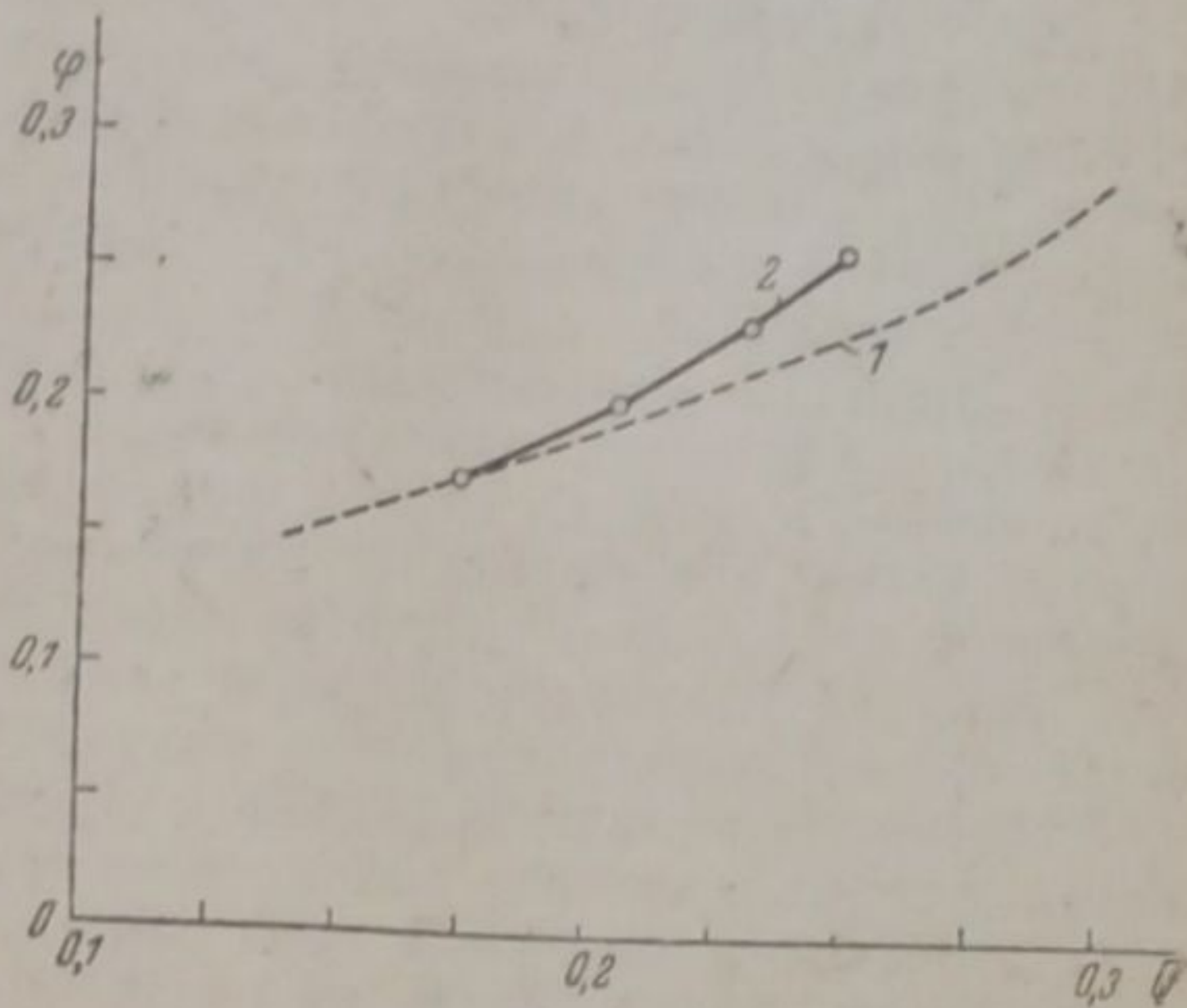


Рис. 3. Зависимость потенциала водорода от его количества на платине. 1 — данные Фрумкина и Шлыгина, 2 — данные, полученные путем пересчета из результатов наших измерений

(1600), работавшим калориметрическим способом, Титовым³², вычислявшим теплоты адсорбции из линейных изотерм между 195 и 273°K (1700 кал/г моль), и Лэнгмюром³³ (получившим q , равное 1650 кал/г моль).

Для активированной адсорбции водорода на угле Баррер также получил постоянные значения теплот адсорбции (50 000 + 5000 кал/г моль) в интервале насыщения водородом поверхности от 1,1 до 3,16 см³ на 5,9 г угля. Так как он измерял в обратимой части кривой активированной адсорбции, то имелась полная гарантия последовательного занятия участков поверхности согласно их адсорбционной способности. Таким образом Райдил и Баррер, исходя из постоянных значений теплот адсорбции, показали наличие однородной поверхности в случае адсорбции водорода на угле. Данные Гофмана³⁴ и Брунса и Зарубиной³⁵ по каталитической активности угля при проведении реакции соединения H₂ с Br₂ показали, что теплота активации не зависит от формы взятого углерода и не меняется от высокоактивного угля до цейлонского графита.

Изменение теплоты адсорбции со степенью покрытия поверхности газов еще не является доказательством неоднородности поверхности. Возможен механизм адсорбции, при котором и однородная поверхность будет давать не одинаковые теплоты адсорбции в зависимости от предварительно адсорбированного газа на поверхности.

В работах Босворта и Райдила^{33, 37} по изучению контактного потенциала при конденсации и испарении атомов калия и натрия на вольфраме было показано, что образующиеся соединения атомов калия и натрия с вольфрамом обладают значительным дипольным моментом. При большом покрытии поверхности атомами калия в результате взаимодействия диполей поверхности ослабляется связь атомов калия с поверхностью вольфрама. Если мы допустим аналогичную структуру в случае системы водород — платина, то снижение теплоты адсорбции при увеличении количества адсорбированного газа может быть объяснено также и взаимодействием дипольных групп.

Выводы

1. Определена адсорбция водорода на платиновой черни, нанесенной на силикагель, в интервале температур от 100 до 200° при начальной концентрации газа на поверхности от 0,178 до 0,355 мМ H₂ на 1 г адсорбента.

2. На основании полученных данных вычислены теплоты адсорбции в зависимости от количества адсорбированного газа на платиновой черни. Теплоты адсорбции водорода изменяются от 18 000 до 15 000 кал при изменении количества адсорбированного водорода на данном образце платиновой черни от 0,178 до 0,355 мМ H₂.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел поверхностных явлений

Поступило в редакцию
27 мая 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., **40**, 1361, 1918.
2. H. Taylor, Proc. Roy. Soc., A **108**, 105, 1925.
3. H. Taylor, Z. Elektrochem., **35**, 542, 1929.
4. Pease a. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1235, 1925.
5. Pease, J. Am. Chem. Soc., **45**, 1935, 1925.
6. Шурмовская и Брунс, Журнал физич. химии, **9**, 301, 1937.
7. Maxted, J. Chem. Soc., **117**, 1501, 1920; **121**, 1760, 1922.
8. Р. Бурштейн, Журнал физич. химии, **6**, 243, 1935.

9. R. Burstein, Acta Physicochimica URSS, 1, 465, 1934.
10. Б. Эршлер (в печати).
11. Beeb, Trans. Farad. Soc., 28, 761, 1932.
12. Russel, J. Am. Chem. Soc., 54, 54, 1932.
13. Word, Proc. Roy. Soc., A 133, 506, 1931.
14. Maxted a. Hassid, J. Chem. Soc., London, 1931, 3313.
15. Maxted a. Moon, Trans. Farad. Soc., 32, 1375, 1936.
16. Fryling, J. Phys. Chem., 30, 818, 1926.
17. Taylor a. Kistiakowsky, Z. physik. Chem., 125, 341, 1927.
18. Taylor, Kistiakowsky a. Perry, J. Phys. Chem., 34, 799, 1930.
19. Schwab u. Brenneke, Z. physik. Chem., A 16, 19, 1932.
20. Flosdorf a. Kistiakowsky, J. Phys. Chem., 34, 1907, 1930.
21. Garner a. Kingman, Trans. Farad. Soc., 27, 322, 1931.
22. Sieverts u. Brunning, Z. anorg. Chem., 201, 122, 1931.
23. B. Bruns u. A. Frumkin, Z. physik. Chem., 141, 146, 1929.
24. Майдановская, Журнал физич. химии, 6, 1111, 1935.
25. Christiansen a. Kung, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 28, 194, 1936.
26. Slygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 3, 791, 1935.
27. Slygin u. A. Frumkin, Acta Physicochimica URSS, 4, 911, 1936.
28. A. Frumkin u. Slygin, Acta Physicochimica URSS, 5, 819, 1936.
29. Barrer a. Rideal, Proc. Roy. Soc., 149, 231, 1935.
30. Barrer, Proc. Roy. Soc., 149, 253, 1935.
31. Dewar, Proc. Roy. Soc., 74, 122, 1904.
32. Titov, Z. physik. Chem., 74, 651, 1910.
33. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 54, 1798, 1932.
34. Hofman u. Lemke, Z. anorg. Chem., 208, 194, 1932.
35. B. Bruns a. Zarubina, Acta Physicochimica URSS (в печати).
36. Bosworth a. Rideal, Proc. Roy. Soc., 162, 1, 1937.
37. Bosworth, Proc. Roy. Soc., 162, 22, 1937.

ВЯЗКОСТЬ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ, ОБРАЗУЮЩИХ
МАРТЕНОВСКИЕ ШЛАКИ. СИСТЕМА $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ *П. П. Козакевич, С. П. Лейба и Е. П. Комарь*

Введение

Скорость окислительных реакций в металлической ванне мартеновской печи при переделе чугуна на сталь зависит, главным образом, от скорости диффузии окислов железа и марганца сквозь слой шлака к поверхности раздела шлака с металлом.

Естественно, поэтому, что возможно полное изучение вязкости шлаков представляет для мартеновского производства большой интерес. Шлаки сталеплавильного производства весьма сильно меняют свой состав за время одной и той же плавки, не говоря уже о том, что химический состав шлака весьма сильно зависит от качества чугуна и от марки выплавляемой стали. Но в главных чертах мартеновские шлаки строятся все же лишь на двух тройных системах: шлаки основных печей на системе $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ и шлаки кислых печей на системе $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$. Между тем вязкость в этих тройных системах до настоящего времени почти не изучалась. Наиболее систематическое исследование было предпринято Ф. Гартманом^{1,2}, но он работал непосредственно с заводскими шлаками более сложного состава, в чистом же виде названные выше тройные системы были подвергнуты изучению лишь Херти младшим с сотрудниками, измерившим вязкость в системе $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$ ^{3,4} и Б. П. Селивановым и В. М. Шпейзманом, работавшими со шлаками $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ⁵.

К сожалению, исследование Херти произведено с упрощенным вискозиметром, приспособленным для ориентировочных замеров непосредственно в цеху; поэтому по данным Херти можно составить себе лишь приблизительное суждение о распределении областей большой и малой вязкости в поле треугольника $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$. Б. П. Селиванов и В. М. Шпейзман производили измерения с прецизионным инструментом своей конструкции, но количество опытов в их работе недостаточно, так что большая часть области, доступной для измерений по температурным условиям, все еще оставалась незатронутой. В число работ нашей лаборатории над вязкостью в шлакообразующих системах сталеплавильного производства мы внесли поэтому и изучение вязкости в системах $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$.

Настоящая статья содержит результаты измерений первой из этих систем.

Методика исследования

Большинство исследований вязкости при высоких температурах произведено по методу вращения коаксиальных цилиндров, между которыми находится исследуемая среда⁶. Из многочисленных вариантов этого метода мы остановились на методике лаборатории И. В. Гребенщикова в Государственном оптическом институте в Ленинграде, разработанной для довольно вязких сред П. Э. Франком и Л. Ю. Куртцем⁷. В самое последнее время прибор Франка и Куртца был усовершенствован К. С. Евстропьевым и А. С. Горальником, применившими его для измерения весьма малых вязкостей⁸.

Изобретенный нами вискозиметр несколько отличается от модели Оптического института. Схематически наш прибор представлен на рис. 1.

Верхняя чашка 1, связанная с вращающимся диском 3, тремя стойками 2, служит опорой для шаровой пяты 4, несущей верхнюю пробку 5 с часовым зажимом 6. При помощи последнего закрепляется верхний конец проволоки 7, на которой подвешено цилиндрическое тело вращения 8, насаженное на железный стержень 9. Нижний конец проволоки 7 закрепляется также часовым зажимом 10, навинченным на верхний конец железного стержня 9. На последнем, кроме того, находится стрелка 11, с помощью которой производится отсчет угла закручивания проволоки на лимбе 12.

Вращающийся диск 3 связан латунной втулкой 17 с однорядным шариковым подшипником 13, вставленным в неподвижный диск 14. Этот последний при помощи шести установочных винтов 18 (3 нажимных и 3 притяжных, не показанных на чертеже) закрепляют таким образом, что обеспечивается установка оси вращения диска 3 в строго вертикальном положении. Установочные винты входят в опорные угольники 15, привинченные к укреплению на капитальной стене сварной раме 16 из уголкового железа.

Таким образом, если привести диск 3 во вращательное движение, то вместе с ним будет вращаться и подвешенный на проволоке железный стержень с цилиндром 8 (телом вращения). При вращении цилиндра на воздухе стрелка 11 не сдвинется с нулевого деления. Если же цилиндр будет погружен в вязкую среду, то нить закрутится на некоторый угол, измеряемый конечным положением стрелки. Совпадение оси вращения подвешенной системы с осью вращения диска достигается соответствующей установкой шаровой пяты 4 посредством 3 винтов на верхней чашке.

В отличие от оригинальной модели Оптического института, вращение диска в нашем вискозиметре производится посредством фрикционной передачи. На ось патефонного электромоторчика 19 с регулятором числа оборотов одет маленький шкивок 20, обтянутый круглой резиной. Во избежание скольжения борт диска сделан рифленным посредством накатки. Для того, чтобы обеспечить возможность перемены направления вращения диска на обратное, прибор снабжен вторым моторчиком, поставленным в перевернутом положении. Оба моторчика привинчены к металлической пластинке 21, укрепленной на специальной стойке, не показанной на чертеже, на которой они могут поворачиваться вокруг вертикальной оси 22. С помощью пружины 23, закрепляемой то на одном, то на другом штифте 24, можно вводить в соединение с диском 3 любой из моторчиков и, таким образом, легко менять направление вращения диска. Это обстоятельство давало возможность удобно центрировать вращающийся цилиндр во время опыта в вязкой среде. При правильном центрировании отклонение стрелки вправо и влево от нулевого положения бывает одинаковым.

Коаксиальные цилиндры (тело вращения и тигель для шлаков) мы делали из мягкого железа типа Армко, причем размеры неподвижного цилиндра (тигеля) брали такие: внутренний диаметр 48 мм, высота 56 мм, толщина стенок 6 мм. Вращающийся цилиндр по форме соответствовал типу, предложенному М. П. Водаровичем^{6, 9}, но размерами был больше: высота 20 мм, наружный диаметр 20 мм и тол-

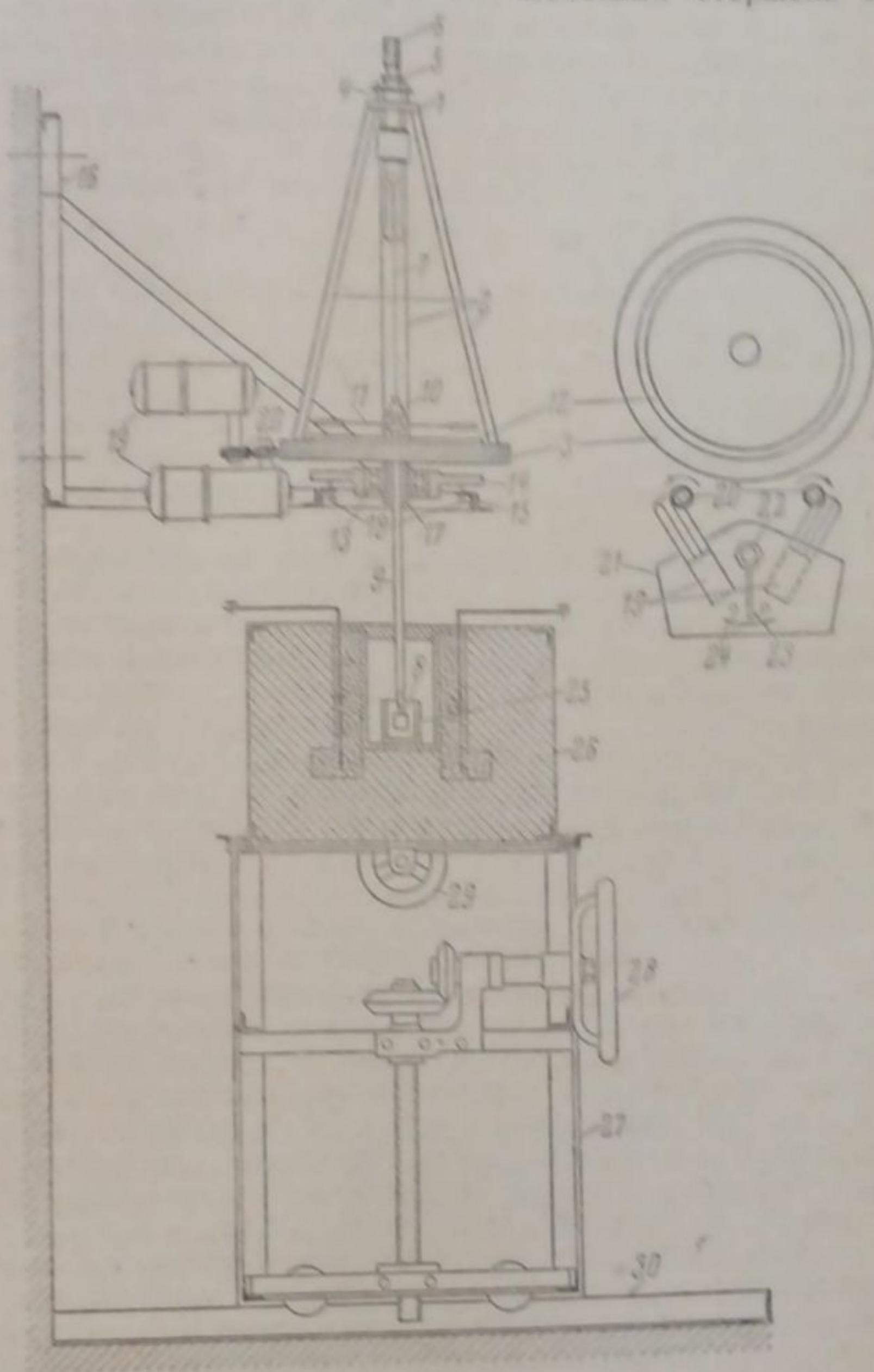


Рис. 1

щина стенок 2 мм. Тигель 25 со шлаком во время опыта находился в криптольной печи 26 (рис. 1), специально сконструированной для данного прибора. Опыт показал, что наилучшим материалом для огнеупорного припаса печи является корунд. Подведение тигля с печью под вискозиметр, равно как и центрирование вращающегося цилиндра в тигле, можно было с удобством производить благодаря специальной железной подставке 27 для печи, передвигавшейся на 4 роликах по рельсам 30. Вращением 2 маховичков 28 и 29 можно было перемещать печь в двух других направлениях, вертикальном и горизонтальном, перпендикулярном к рельсам. Печное пространство, в котором устанавливался железный тигель, закрывалось двумя корундовыми крышками, составленными из двух половинок. Крышки имели по два отверстия, одно для оси с цилиндром, другое для термопары. Для предохранения вискозиметра от нагрева под ним подвешивался специальный железный холодильник (на чертеже не показан), по которому непрерывно циркулировала проточная вода.

Выбор материала и диаметра проволоки для подвешивания тела вращения зависит, конечно, от ожидаемой величины вязкости. Калибрование прибора с выбранными проволоками производилось нами по касторовому маслу, глицерину и растворам сахара в глицерине, причем вязкость градуировочных жидкостей измерялась по методу падающего шарика в приборе Б. Дерягина и Я. Хананова¹⁰.

Наибольшее затруднение в экспериментировании с системами $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{FeO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$ представляет, несомненно, выбор материала для тигля и вращающегося цилиндра.

Химическая агрессивность шлаков изучаемых систем столь велика, что отпадает возможность применения обычных огнеупоров. Из них лишь чистая окись магния дает сравнительно хорошие результаты в смысле химической устойчивости¹¹⁻¹³. К сожалению, изготовление из этого материала тела вращения, механически достаточно прочного и удобного в обращении, чрезвычайно затруднительно. Практически оказалось более удобным воспользоваться мягким железом, хотя это и сузило область доступных для исследования температур.

Для приготовления синтетических шлаков, смесь окислов, подлежащая сплавлению, насыпалась на железную пластинку и сплавлялась в большой вольтовой дуге. Сплавленные куски шлака помещались в железный тигель, центрированный в криптольной печи, в печное пространство вводилась термопара, печь закрывалась и подвергалась разогреву до рабочей температуры. Обычно мы начинали измерения вязкости при 1500°. Затем подводили печь под вискозиметр так, чтобы ось тела вращения совпала с осью тигля. При помощи устройства, описанного выше, это достигалось без труда: нужно было только центрировать печь с тиглем под прибором еще до засыпки шлака, затем выдвинуть ее для загрузки и разогрева и заботиться уже лишь о том, чтобы разогретую печь пододвинуть по рельсам точно в нужное положение под прибор. Производить расплавление шлака в печи, установленной непосредственно под прибором, мы избегали, так как хотели по возможности сократить время пребывания вискозиметра над раскаленной криптольной печью. После установки печи под прибором в шлак опускался цилиндр вискозиметра и прибор приводился во вращение. Выждав некоторое время для выравнивания температуры и размешивания шлака, мы выключали из печи ток и начинали проводить отсчеты вязкости. Обычно отсчеты делались через каждые 30 сек. В эти же моменты отсчитывалась и температура. За время охлаждения печи от 1500° до начала кристаллизации шлака мы успевали сделать обычно 50-80 отсчетов.

Что касается оценки надежности получаемых результатов, то из практики измерений над системой $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и над доменными шлаками, хорошо известно, какие большие расхождения между наблюдениями различных авторов приходится констатировать. В особенности при исследовании систем, лежащих в основе мартеновских шлаков необходима крайняя щепетильность в оценке наблюдений, так как шлаки этих систем в большинстве случаев мало вязки (0,3-1,5 пуаза), и та степень точности, которая еще удовлетворяет исследователя более вязких, например доменных, шлаков, явится здесь уже совершенно неприемлемой.

Важнейшими источниками ошибок нам представляются следующие.

1. Состав шлака. Железистые шлаки разъедают практически любой огнеупорный материал, а потому должны заметно менять свой состав за время опыта. Ф. Гартман, например, отмечает, что результаты ряда опытов ему приходилось отбрасывать из-за износа тиглей, сделанных из сплавленной окиси алюминия². Мы, подобно Б. П. Селиванову, применяли железные тигли и цилиндры. Но и здесь шлак реагирует с железом, непрерывно обогащаясь закисью

железа. Скорость этого процесса в условиях криптольной печи, однако, быстро уменьшается со временем. Путем анализов мы убедились, что, выдержав расплавленный шлак в печи при 1500° 20—30 мин., можно считать, что за время последующего опыта (измерения вязкости за время охлаждения шлака до температуры плавления, обычно около 30 мин.) шлак по составу уже практически не меняется. Достаточно, следовательно, по окончании опыта отобрать пробу шлака и проанализировать ее. Судить же о составе по анализу шлака до его загрузки в печь и по количеству присаженных компонентов совершенно невозможно.

Железистые шлаки имеют еще ту неприятную особенность, что содержат переменные количества Fe_3O_4 в зависимости от температуры, состава атмосферы в криптольной печи и от состава шлака. Анализы показали, что в шлаках системы $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ в зависимости от состава 2—10% всего железа находится в виде Fe_3O_4 . Здесь, правда, многое зависит от метода набора пробы, так как количество Fe_3O_4 меняется во время охлаждения пробы в зависимости от того, в каких условиях охлаждение протекает. Наиболее радикальным средством явилось бы, вероятно, проведение всего опыта в атмосфере азота, но это весьма затруднительно и тоже, повидимому, не ведет к полному освобождению от Fe_3O_4 ^{14,15}. В нашей лаборатории мы не могли этого достичь, так же, как не могли Ф. Гартман и Б. П. Селиванов и В. М. Шпейзман. Таким образом все полученные до настоящего времени цифры относятся, собственно, к четверной системе $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ с неучтенным, но не очень большим количеством Fe_3O_4 . Некоторая неопределенность состава является, несомненно, самым слабым местом измерений вязкости в данной системе.

2. Температура. Измерение температуры также сопряжено с ошибками, гораздо большими, чем ошибки в измерениях самой вязкости. Обычные оптические пирометры, которыми часто пользуются, дают, вследствие необходимости держать во время опыта открытым хотя бы малое отверстие, через которое приходится смотреть в печь, весьма плохие результаты. Непригодность этого способа для точных измерений в данных условиях отмечал уже Гартман. Единственным приемом остается, следовательно, введение в печное пространство термopары. Из-за невозможности получения специальных углеродистых термopар (например графит—вольфрам, графит—силит и т. д.) практически приходится остановиться на обычной $\text{Pt} - \text{Pt Rh}$ —термopаре. Платина в атмосфере криптольной печи, несмотря на защитные трубки, все же постепенно науглероживается; особенно, если за неимением трубок из прозрачного кварцевого стекла, приходится применять обычные фарфоровые трубки. Мы пришли к выводу, что после каждого опыта совершенно необходимо заново калибровать термopару. Спаивать термopары нельзя, очевидно, погружать в шлак, так как железистый шлак тотчас же разъест защитную трубку. Поэтому приходится помещать конец термopары несколько выше поверхности шлака и измерять, собственно, не температуру шлака, а температуру печного пространства. Это обстоятельство вносит иногда довольно существенную ошибку по следующей причине: для получения надежных результатов необходимо в температурном интервале от 1500° до температуры затвердевания шлака сделать несколько десятков измерений вязкости (см. ниже), а при этом условии единственный практически выполнимый прием будет состоять в том, что снимаются кривая температура—время и кривая вязкость—время, после чего и производится вычисление данных для составления диаграммы температура—вязкость. Период остывания печи от 1500° до затверде-

- вания шлака длился у нас обычно около 30 мин., а отсчеты температуры и вязкости делались каждые 30 сек. Температура шлака при этом оказывалась всегда выше температуры печного пространства. Мы поставили специальные опыты со сравнительно слабо корродирующим шлаком, помещая одну термопару внутрь шлака, а другую оставляя в печном пространстве. В условиях опыта, т. е. при непрерывном перемешивании шлака цилиндром, служащим для измерения вязкости, мы нашли, что после 5—10 мин. выдержки при 1500° температуры шлака и печного пространства приблизительно уравниваются, в процессе же остывания шлак заметно отстает от печного пространства, оставаясь все время более горячим. Разница температур сильно зависит от режима охлаждения, достигая к концу 20°. Мы считаем, что после внесения всех поправок едва ли можно оценивать точность температурных данных нашей работы более чем в 20°. Нам кажется, что и в других работах над вязкостью шлаков вряд ли достигается большая точность. Легко убедиться в том, что при больших температурных коэффициентах вязкости это обстоятельство повлечет за собою ненадежность данных диаграммы температура — вязкость в 2—3 пуаза. В этом отношении изученная нами система исключительно удобна. В подавляющем большинстве случаев вязкость шлаков в ней весьма слабо зависит от температуры вплоть до начала затвердевания, так что, несмотря на ненадежность температурных данных, ошибки в диаграммах температура — вязкость, вероятно, редко превышают 0,1—0,2 пуаза, за исключением небольшого числа шлаков со сравнительно высоким температурным коэффициентом вязкости.

3. Число измерений. В основе всех дальнейших расчетов (составление диаграммы вязкость — состав и т. д.) лежат кривые температура — вязкость. Поэтому на получение и оценку этих основных экспериментальных данных должно быть обращено особое внимание. При вращении цилиндра в расплавленном шлаке множество случайных обстоятельств может исказить результат отдельного измерения. В первую очередь сюда относится настывание шлака

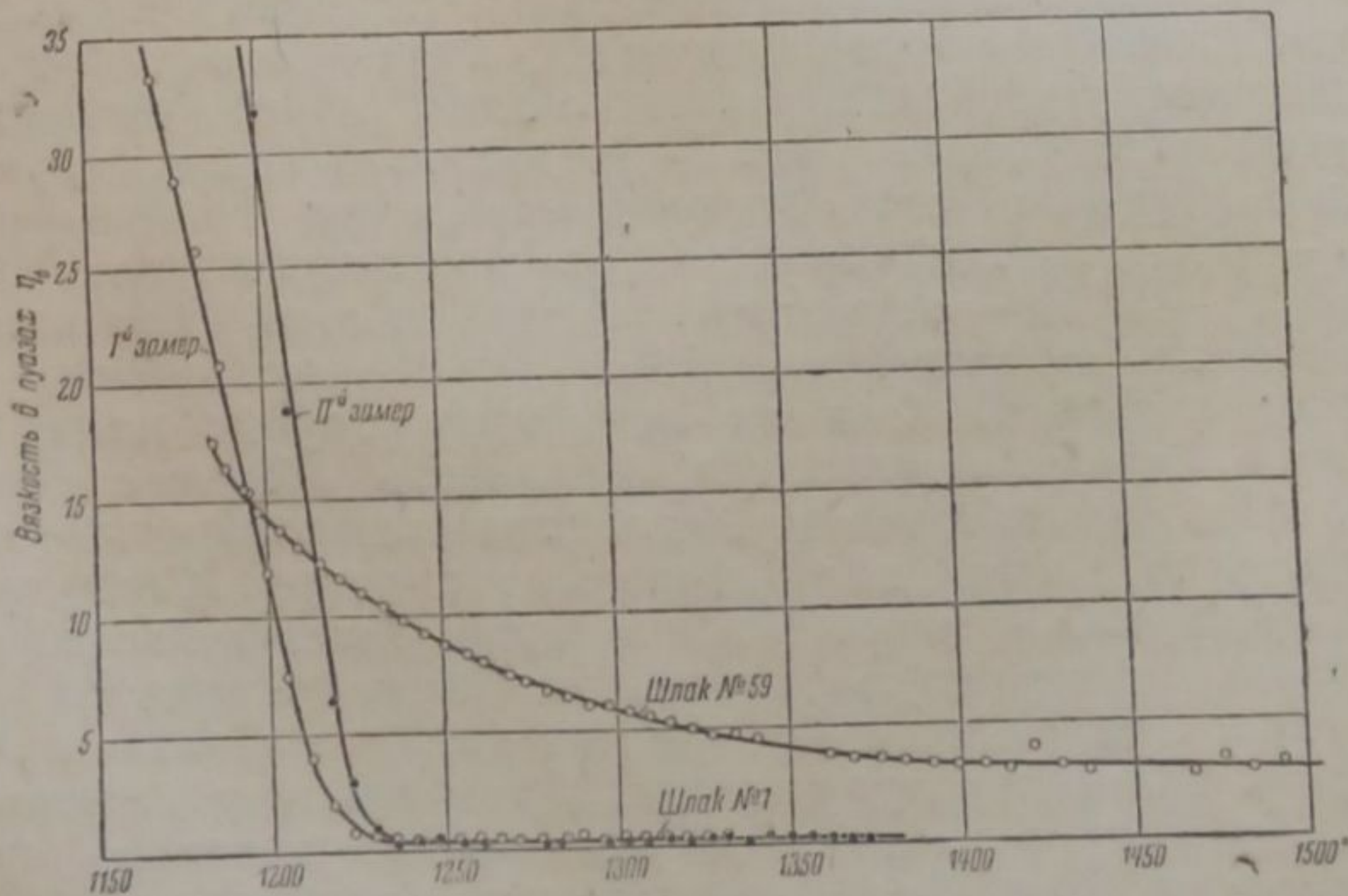


Рис. 2

на цилиндре. Для того, чтобы установить появление подобных случайных нарушений, нужно непременно делать много измерений на протяжении опыта. Полезно также часто проверять свои цифры путем разогревания шлака и повторного снятия диаграммы. Из рис. 2 (шлак № 1, правая нижняя, ветвь кривой) видно, что при правиль-

Таблица 1

№ шлака	Химсостав в мол. %			Вязкость шлаков в пузах при температурах °C						Формулы для вычисления вязкости шлаков (η) при T_x
	SiO ₂	FeO	CaO	1200	1250	1300	1350	1400	1450	
1	9,0	91	—	(11,9)	0,4	0,4	0,3	0,2	0,1	0,45—0,0015 (T_x —1235°)
2	20,5	79,5	—	—	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,52—0,0015 (T_x —1250°)
3	28,5	71,5	—	0,9	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,89—0,0022 (T_x —1185°)
4	31,5	68,5	—	—	0,9	0,9	0,8	0,7	0,7	0,97—0,0012 (T_x —1210°)
5	34,5	65,5	—	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,89—0,0015 (T_x —1185°)
6	37,0	63,0	—	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,70—0,0012 (T_x —1228°)
7	38,0	62,0	—	1,5	1,3	1,2	1,0	0,9	0,8	1,4—0,0024 (T_x —1206°)
8	39,0	61,0	—	—	1,2	1,1	1,1	1,0	0,9	1,27—0,0018 (T_x —1230°)
9	41,0	59,0	—	1,5	1,4	1,3	1,1	1,0	0,8	1,52—0,0027 (T_x —1200°)
10	44,5	55,5	—	5,2	2,9	1,5	1,4	1,3	1,2	1,49—0,0022 (T_x —1300°)
11	43,0	52,0	5,0	3,4	2,4	2,2	1,9	1,7	1,5	2,38—0,0045 (T_x —1250°)
12	41,0	54,0	5,0	2,3	1,6	1,4	1,2	1,0	0,9	1,64—0,0035 (T_x —1230°)
13	30,0	64,0	6,0	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2	0,70—0,0015 (T_x —1145°)
14	30,0	53,0	6,0	2,7	1,9	1,6	1,5	1,3	1,2	1,49—0,0024 (T_x —1339°)
15	41,0	53,0	8,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5	1,04—0,0037 (T_x —1168°)
16	32,0	60,0	—	—	—	—	—	—	—	0,49—0,0003 (T_x —1313°)
17	30,0	57,0	13,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,95—0,002 (T_x —1149°)
18	36,0	50,0	14,0	2,6	2,1	1,5	1,4	1,2	1,0	2,90—0,006 (T_x —1140°)
19	23,0	62,0	15,0	—	—	0,5	0,4	0,3	0,2	0,45—0,0015 (T_x —1300°)
20	31,0	52,0	17,0	1,3	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,85—0,002 (T_x —1275°)
21	27,0	55,5	17,5	—	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,67—0,0015 (T_x —1237°)
22	33,0	48,5	18,5	2,1	1,8	1,0	0,9	0,7	0,6	1,04—0,0025 (T_x —1290°)
23	37,0	43,5	19,5	—	—	2,0	2,0	1,9	1,9	2,53—0,0063 (T_x —1127°)
24	29,5	50,5	20,0	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	2,01—0,0004 (T_x —1270°)
25	16,0	63,5	20,5	—	—	(4,25)	0,4	0,4	0,4	0,57—0,0004 (T_x —1202°)
26	31,0	47,0	22,0	—	1,8	0,7	0,7	0,6	0,6	0,45—0,0045 (T_x —1335°)
27	18,5	58,0	23,5	—	—	(3,7)	0,4	0,3	0,3	0,74—0,0015 (T_x —1300°)
28	21,0	51,0	28,0	—	—	(11,2)	0,5	0,4	0,4	0,45—0,0015 (T_x —1325°)
29	31,0	40,0	29,0	1,0	0,7	0,7	0,5	0,4	0,3	0,52—0,0015 (T_x —1350°)
30	18,0	52,5	29,5	—	—	—	0,3	0,3	0,2	0,85—0,0024 (T_x —1220°)
31	20,0	50,0	30,0	—	—	—	2,5	0,3	0,3	0,37—0,001 (T_x —1395°)
32	22,5	47,5	30,0	—	—	—	0,2	0,2	0,2	0,30—0,001 (T_x —1395°)
33	35,0	33,0	32,0	1,6	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,22—0,0005 (T_x —1330°)
34	39,5	28,0	32,5	3,6	2,8	2,2	1,6	1,4	1,3	1,15—0,0027 (T_x —1250°)
35	22,0	45,5	32,5	—	—	3,2	1,4	0,6	0,6	3,05—0,011 (T_x —1222°)
36	32,0	35,0	33,0	1,9	1,1	1,0	0,8	0,7	0,6	1,49—0,0025 (T_x —1362°)
37	34,0	31,5	34,5	—	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,64—0,0015 (T_x —1395°)
38	31,0	34,0	35,0	1,9	1,3	1,1	0,9	0,8	0,6	0,79—0,0024 (T_x —1370°)
39	31,0	33,0	36,0	(5,2)	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	1,27—0,003 (T_x —1205°)
40	41,5	21,5	37,0	3,7	2,6	2,2	1,9	1,5	1,1	1,24—0,003 (T_x —1287°)
41	31,5	31,5	37,0	—	1,3	1,1	1,0	0,9	0,9	1,42—0,0033 (T_x —1205°)
42	44,0	16,0	40,0	14,2	8,8	6,0	4,0	3,3	3,2	1,34—0,0037 (T_x —1205°)
43	33,5	26,5	40,0	—	1,8	1,3	1,1	1,0	0,8	2,68—0,0075 (T_x —1240°)
44	33,5	25,0	41,5	—	1,9	1,5	1,2	0,9	0,7	1,16—0,0015 (T_x —1253°)
45	37,0	17,0	46,0	—	(4,8)	2,1	2,0	1,9	1,9	3,35—0,0037 (T_x —1390°)
46	44,0	46,0	10,0	7,1	3,5	2,2	1,7	1,7	1,7	1,19—0,0022 (T_x —1310°)
47	39,5	34,5	26,0	3,3	2,4	1,8	1,4	1,2	1,1	1,64—0,0048 (T_x —1260°)
48	32,5	31,0	36,5	—	1,2	0,9	0,7	0,6	0,6	2,08—0,0008 (T_x —1300°)
49	29,5	29,0	41,5	—	—	—	(4,3)	0,6	0,5	1,73—0,001 (T_x —1344°)
50	37,0	48,0	15,0	2,5	2,0	1,6	1,4	1,3	1,2	1,3—0,0016 (T_x —1355°)
51	35,0	44,0	21,0	2,8	2,2	1,7	1,4	1,3	1,2	1,3—0,0005 (T_x —1225°)
52	36,0	39,5	24,5	2,9	2,3	1,8	1,4	1,2	1,0	0,62—0,0002 (T_x —1375°)
53	31,5	43,0	25,5	1,5	1,2	1,1	1,0	0,8	0,7	0,55—0,0005 (T_x —1405°)
54	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5—0,00235 (T_x —1320°)
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,4—0,0023 (T_x —1345°)
56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,27—0,0032 (T_x —1365°)
57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,37—0,0029 (T_x —1210°)

ной работе получается прекрасное совпадение результатов двух последовательных рядов измерений. Между тем в печатных работах далеко не всегда находится указание о том, на основании какого именно числа отдельных измерений составлены диаграммы температура — вязкость, в других же случаях (например работа Б. П. Селиванова, рис. 64) прямо видно, что делалось 3-4 измерения. Результаты таких измерений часто бывают совершенно случайными.

Обсуждение результатов

При том числе отдельных измерений, которое производилось нами для каждой кривой температура — вязкость, оригинальные цифры, очевидно, не могут быть даны в сводке результатов. Поэтому в табл. 1 и 2 приведены составы всех исследованных смесей и интерполированные величины их вязкости через каждые 50° от 1200° до 1450° . Цифры, заключенные в скобки, относятся к круто восстающим ветвям кривых и совершенно ненадежны по причинам, излагаемым ниже. В табл. 1 собраны шлаки, вязкость коих меняется

Таблица 2

№ шлаков	Химсостав шлаков в мол. %			Вязкость шлаков в пузах при температурах $^\circ\text{C}$					
	SiO_2	FeO	CaO	1200	1250	1300	1350	1400	1450
10	42,5	57,5	—	2,0	1,5	1,3	1,3	1,3	—
16	46,0	47,0	7	—	—	—	6,4	4,3	3,6
19	47,5	38,5	14	15,9	12,1	9,7	7,7	6,2	4,9
23	37,0	47,0	16	2,3	1,6	1,3	1,2	1,2	1,0
26	38,5	43,0	18,5	2,9	2,6	2,5	2,4	2,2	—
28	44,5	36,0	19,5	5,9	4,5	3,4	2,5	2,0	1,7
32	45,0	33,0	22,0	(20,6)	11,1	8,0	6,3	4,9	4,4
34	13,0	59,0	28,0	—	—	—	—	6,7	1,9
36	45,5	26,0	(28,5)	9,8	6,8	4,8	3,7	2,7	2,2
37	20,5	51,0	28,5	—	—	—	2,0	0,2	0,2
39	35,0	36,0	29,0	1,9	1,6	1,5	1,5	1,3	—
41	41,5	29	29,5	3,7	2,8	2,3	1,9	1,6	1,6
44	41,0	27,5	31,5	—	3,9	2,7	2,1	1,6	1,5
45	45,0	23,0	32,0	—	—	—	5,2	4,0	3,5
50	42,0	23,5	34,5	—	7,5	5,6	4,5	3,7	3,3
52	23,0	42,0	35,0	—	—	(13,85)	1,3	0,7	0,6
57	39,0	23,0	38,0	2,4	1,8	1,6	1,4	1,3	1,3
58	33,5	27,0	39,5	—	—	—	3,9	1,6	0,9
62	30,0	26,0	44,0	—	—	6,4	1,9	0,9	—
65	40,5	35,5	24,0	3,3	2,5	1,9	1,5	1,3	1,3
67	43,0	29,0	28,0	5,8	3,9	2,9	2,1	1,8	1,6
68	38,5	28,5	33,0	3,0	2,2	1,7	1,4	1,2	1,1
71	44,5	42,5	13,0	—	4,2	3,2	2,6	2,2	2,0

прямолинейно с температурой, поэтому в последней колонке этой таблицы приведены также уравнения, подобранные нами для прямолинейных участков соответствующих кривых. Выше указывалось уже, что самым слабым местом в наших опытах мы считаем ненадежность данных об истинном составе шлака. Точность наших све-

дений о составе мы оцениваем не выше 0,5%, в связи с чем в таблице и помещены соответственно округленные данные химического анализа.

Вязкость расплавленных смесей, содержащих кремнезем, борный ангидрид и т. п., сильно меняется с температурой. Однако температурные кривые вязкости имеют различный характер в зависимости от состава смеси. Обычно, в случае, когда расплавленная смесь плохо кристаллизуется и склонна к застыванию в виде типичного стекла, вязкость расплавленной массы весьма плавно меняется с температурой, причем величина вязкости часто варьирует в самых широких пределах, — например от 5-6 до 1500—50 000 пуаз⁶. Как правило, такие смеси относятся к числу кислых, содержащих значительный молярный процент SiO_2 или B_2O_3 . Другие смеси (обычно это смеси более основные и легче кристаллизующиеся), при высоких температурах мало меняют свою вязкость, при охлаждении же до некоторой критической температурной зоны, близкой к температуре начала кристаллизации, обнаруживают быстрый рост вязкости. $\eta-t$ — кривая таких смесей состоит из двух, практически, прямолинейных ветвей: одной, почти параллельной t — оси и другой — почти параллельной η — оси. На этой второй, круто восстающей, ветви обычно не удается достичь больших значений η , так как смесь становится явно гетерогенной, и показания прибора теряют физический смысл. Производственные шлаки мартеновских печей принадлежат к этому последнему типу смесей^{1,2}. Сюда же относится и большинство (52 из 75) изученных нами синтетических шлаков $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$. Типичный пример такого шлака представлен на рис. 2 (шлак № 1, замеры 1 и 2). Обращает на себя внимание степень воспроизводимости наблюдений над шлаками данного типа. На пологой ветви результаты двух рядов измерений отлично совпадают друг с другом, восстающие же ветви, хотя и начинаются, примерно, при одной и той же температуре, но наклонены в обеих сериях под различным углом к пологой ветви. Таким образом значения η , отвечающие этой круглой ветви, почти всегда плохо воспроизводимы, более или менее случайны, что, вероятно, стоит в связи с возникновением гетерогенности в смеси. Поэтому соответствующие цифры в табл. 1 и 2 и заключены в скобки, как совершенно ненадежные. Для пологих ветвей $\eta-t$ — кривых мы подобрали уравнения типа $\eta = mt + q$, константы которых собраны в табл. 1. В некоторых случаях (шлаки №№ 17, 25, 47, 49, 69) пологая часть кривой лучше характеризуется двумя прямыми. Поэтому в табл. 1 для этих шлаков приведено по 2 уравнения.

Наиболее кислые шлаки системы $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ с содержанием 43—48 мол. % SiO_2 более плавно меняют вязкость. Прямолинейных ветвей у этих шлаков не наблюдается. Типичным примером проведения кислых шлаков является рис. 2 (шлак № 59). Многие из этих шлаков обнаруживают (за исключением области самых высоких температур) прямолинейную зависимость между $\lg \eta$ и T^{-1} , но более подробное исследование применимости различных формул для температурной зависимости^{6,16} нами не производилось.

В бинарных смесях $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ Б. П. Селиванов и В. М. Шпейсман⁵ произвели несколько измерений вязкости в области, по составу близкой к фаялиту Fe_2SiO_4 , но число этих опытов было недостаточно. Мы дополнили новыми измерениями данные о системе $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ (табл. 1 и 2). Графически наши результаты для 1400° представлены на рис. 3. Как видно из чертежа, SiO_2 вызывает увеличение вязкости смеси, что хорошо известно и из практики: основные железистые шлаки легко текучи, кислые же, наоборот, густы и малоподвижны. Легко увидеть, что малые количества SiO_2 прак-

тически почти не влияют на вязкость, и только начиная с 27-28 мол. % SiO_2 в смеси дальнейшие его прибавки вызывают быстрый рост вязкости. При более детальном рассмотрении диаграммы, на месте фаялита обнаруживается небольшой максимум. Величина подъема кривой здесь всего в 3-4 раза превышает ошибку опыта. При оценке данных в бинарной системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ необходимо иметь в виду, что смеси с 5—15% SiO_2 обычно содержали наибольшее количество Fe_3O_4 . Иногда в тигле образовывались даже небольшие настывы железа, что происходи-

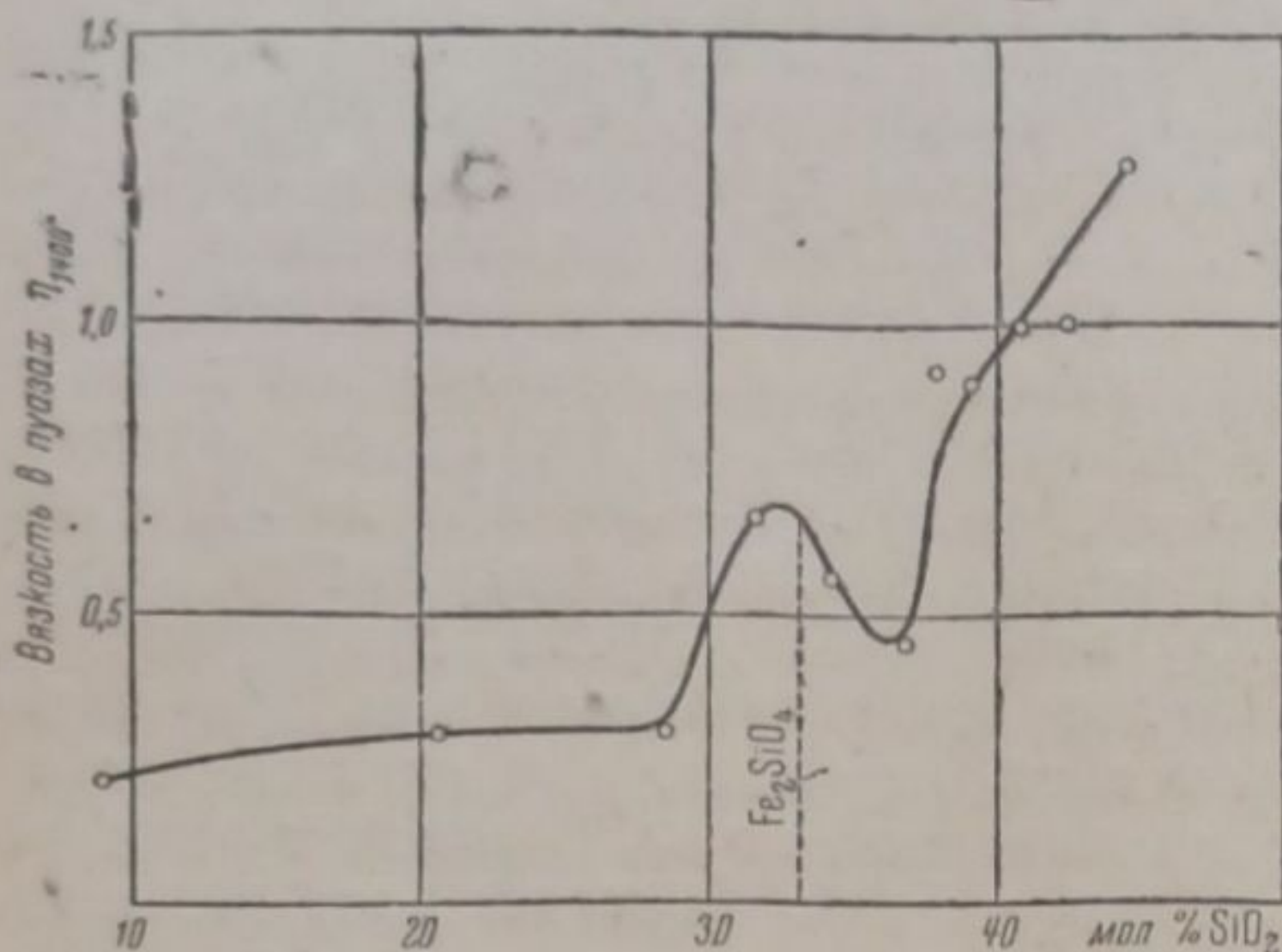


Рис. 3

ло, быть может, за счет распада FeO на Fe_3O_4 и $\text{Fe}^{14,15}$. Трудности, связанные с получением смеси, свободной от Fe_3O_4 , воспрепятствовали, как известно, и надежному установлению диаграммы плавкости системы $\text{FeO} - \text{SiO}_2^{3,14,15}$. Впрочем наличие максимума плавкости на ней, соответствующего фаялиту, можно считать доказанным¹⁴.

На рис. 4 в поле треугольника $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ нанесены в виде кружков все изученные нами смеси. Цифры возле кружков отвечают номерам шлаков в табл. 1 и 2. Этими измерениями охвачена почти вся область смесей, доступная по температурным условиям для железной аппаратуры^{5, 14, 17}.

На рис. 5 в поле того же треугольника нанесены полученные нами линии одинаковой вязкости (изокомы). Так как вязкость большинства наших шлаков мало зависит от температуры, пока шлак находится в капельно-жидком состоянии, то для характеристики зависимости вязкости от состава довольно безразлично, какую именно температуру избрать, лишь бы шлаки при этой температуре еще не представляли собой гетерогенную систему. На рис. 5 изокомы проведены для 1400°. Участки изоком, которые мы не считали достаточно надежными, наведены пунктиром.

Б. П. Селиванов, построив диаграмму, подобную нашей, но с меньшим числом измерений⁵, показал, что во всех шлаках системы $\text{FeO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ вязкость увеличивается с ростом кислот-

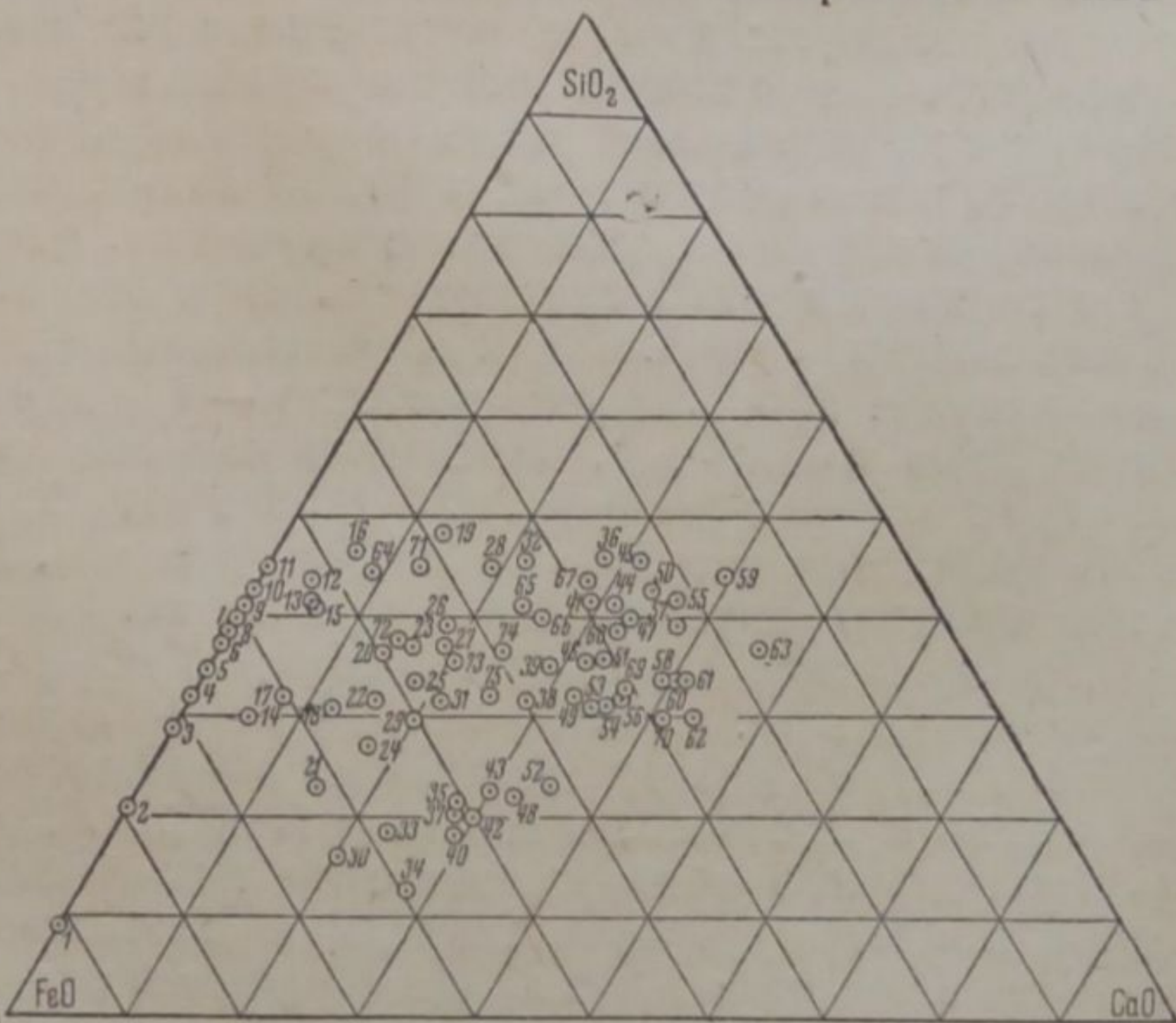


Рис. 4

ности. Это подтверждается и нашей диаграммой. Впрочем очень основные шлаки также чрезвычайно вязки и тугоплавки, причем вязкость здесь чрезвычайно быстро нарастает с ростом содержания CaO . Если, например, к шлаку № 62 (рис. 4) добавить всего 1-2% CaO , то смесь становится столь вязкой, что ее практически не удается измерить со сколько-нибудь приемлемой точностью. Точно то же относится и к шлаку № 32. Нужно, следовательно, считать, что область жидкоподвижных железисто-известковых шлаков ограничена со стороны вершины треугольника, отвечающей 100% CaO , крутым и высоким «барьером» больших вязкостей, проходящим примерно по нашим крайним точкам №№ 40, 52 и 62. Мы не включили

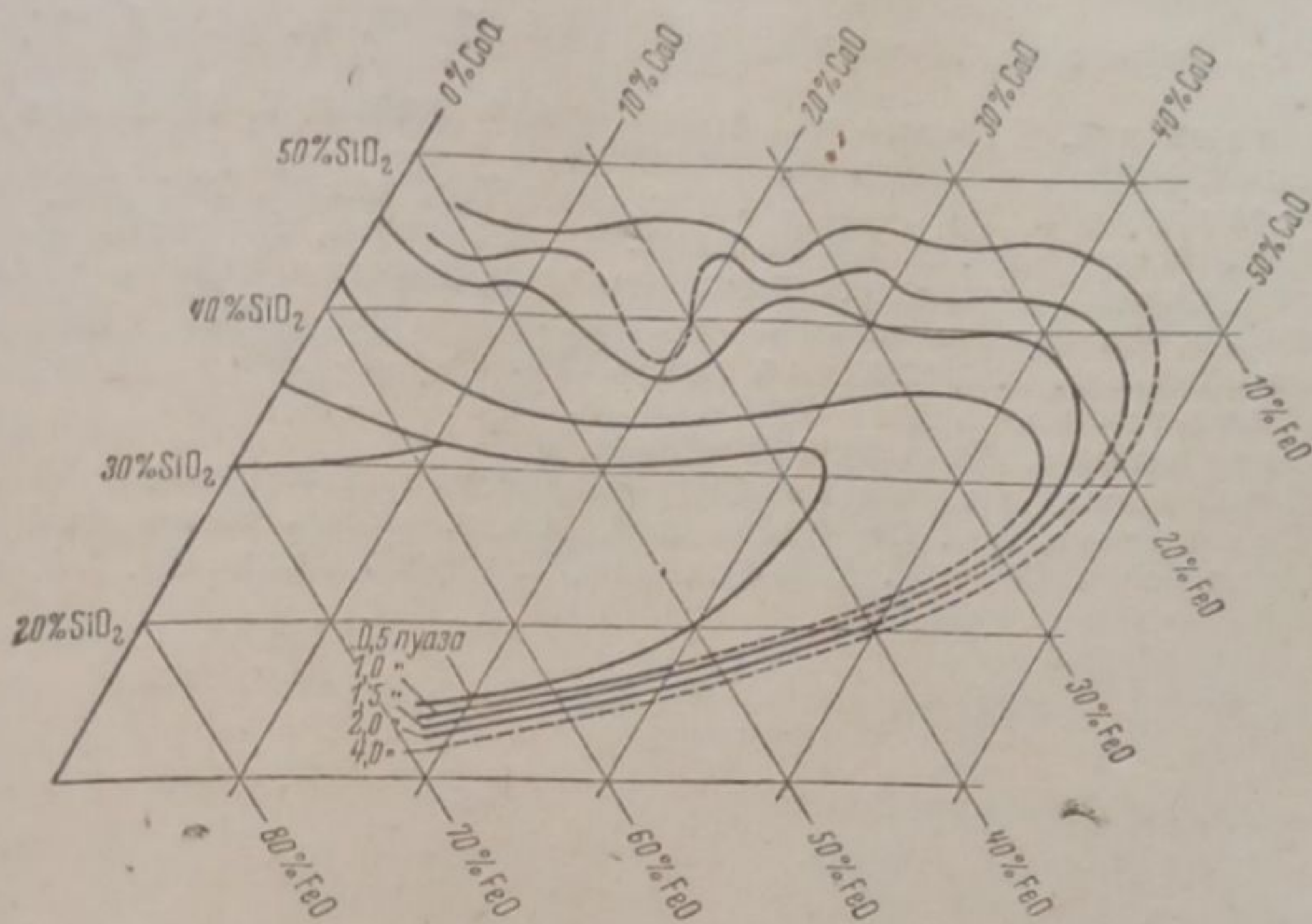


Рис. 5

измерения над сильно основными шлаками в наш цифровой материал и не нанесли их на рис. 4, так как придаем им лишь чисто качественный характер, вследствие явной гетерогенности соответствующих смесей и плохой воспроизводимости данных. Для исследования интересной области сильно известковистых шлаков нужно было бы поднять температуру в печи хотя бы до 1600° , что, к сожалению, при работе с железным цилиндром и тиглем невозможно. В качестве примера мы привели в табл. 2 и на рис. 4 вязкость лишь одного вязкого сильно основного шлака (№ 34), так как этот шлак дал нам довольно устойчивые значения вязкости и хорошо иллюстрирует характер упомянутого выше барьера.

Что касается аналогии с диаграммой плавкости в смысле наличия сингулярных точек^{18, 19, 20}, то в данной системе таковая отсутствует практически полностью. В частности, мы тщетно пытались найти максимум вязкости, который соответствовал бы соединению $\text{FeO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, кристаллизацию которого обнаружил Б. П. Селиванов^{14, 17}: на соответствующем участке поля треугольника можно лишь отметить удаление друг от друга изоком в 0,5 и 1,0 пуаз, т. е. вместо отчетливого максимума найдена как бы горизонтальная площадка на склоне, спускающемся к вершине треугольника соответствующей FeO .

Харьков
Институт металлов
Физико-химическая лаборатория

Поступило в редакцию
17 июля 1938 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hartmann, St. u. Eisen, **54**, 564, 1934.
2. F. Hartmann u. E. Schulz, Z. Elektrochem., **43**, 518, 1937.
3. H. Schenck, Einführung in die phys. Chemie der Eisenhüttenprozesse, Bd. I, J. 1932.
4. C. H. Hertý jr., I. C. Conley a. M. B. Royer, St. u. Eisen, **51**, 1174, 1931.
5. Б. П. Селиванов и В. М. Шпейзман, Теплосодержание и вязкость шлаков системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}$. Отчет Центрального института металлов, Ленинград, 1935 (в рукописи).
6. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, дополненное М. П. Воларовичем, изд. 2-ое, Москва, 1935.
7. П. Э. Франк и Л. Ю. Куртц, Оптико-механическая промышленность, № 9 (52), стр. 14, 1935.
8. К. С. Евстропьев и А. С. Горальник, Заводская Лаборатория, **6**, 591, 1937.
9. М. П. Воларович, Журнал прикл. физики, **5**, 851, 53, 1928; **5**, 185, 1928; **6**, 68, 1929.
10. Б. Дерягин и Я. Хананов, Журнал прикл. физики, **5**, 65, 1928; **5**, 193, 1928.
11. D. Turner, Trans. Farad. Soc. **27**, 112, 1931.
12. I. H. Partridge a. I. R. Lait, J. Soc., Glass Technol., **20**, 200, 1936.
13. П. П. Козакевич, С. П. Лейба и Е. П. Комарь, Вязкость мартеновских шлаков, Отчет Харьковского инст. металлов, Харьков, 1937 (в рукописи).
14. В. Эйтель, Физическая химия силикатов. Ленинград, 1936.
15. N. L. Bowen a. S. F. Schairer, Am. J. Sci., **24**, 177, 1932.
16. А. А. Леонтьева, Журнал физич. химии, **11**, 310, 1938.
17. Б. П. Селиванов, Металлургия чугуна, 1934.
18. Н. С. Куриakov, Введение в физико-химический анализ, изд. 2.
19. Н. А. Трифонов, Изв. Пермского биологич. н.-исслед. института, **7**, 343, 1931.
20. П. П. Козакевич и Н. С. Козакевич, Z. physik. Chem., **166**, 113, 1933.