

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫХ ЯВЛЕНИЙ ДЛЯ
АМАЛЬГАМ ТАЛЛИЯ В РАСПЛАВЛЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

С. Карпачев и А. Стромберг

Исследование электрокапиллярных явлений представляет интерес с точки зрения выяснения механизма возникновения скачка потенциала на границе электрод—электролит. Расплавленные электролиты особенно удобны для подобных исследований потому, что здесь мы имеем возможность исследовать несравненно большее количество жидких металлов и сплавов, чем при низкой температуре.

Современная теория электрокапиллярных явлений для двойных сплавов была разработана акад. А. Н. Фрумкиным. Фрумкин и Городецкая¹ исследовали электрокапиллярные явления на двойных сплавах. В основном указанные авторы работали с амальгамами таллия.

Нами было предпринято аналогичное исследование тоже для амальгам таллия, но только при температуре 410°. Электролитом в наших экспериментах являлась эвтектическая смесь хлоридов калия и лития. Наличие высокой температуры позволило нам изучить концентрированные амальгамы вплоть до чистого таллия и сравнить потенциал максимума для ртути с аналогичными величинами для ряда других металлов, исследовавшихся нами ранее². Нужно сказать, что наличие высокой температуры весьма осложнило технику экспериментирования, так как приходилось работать при температуре, превышающей точку кипения ртути при нормальном давлении.]

Для приготовления амальгам использовался химически чистый препарат металлического таллия фирмы Кальбаум. Ртуть перед употреблением подвергалась тщательной очистке, после чего несколько раз перегонялась в вакууме. Первые опыты показали, что растворенные в металлическом таллии газы существенно затрудняют экспериментирование.

В связи с этим возникла необходимость в тщательном обезгаживании амальгам. Оказалось, что растворенные газы в высоком вакууме при комнатной температуре очень медленно удаляются из металла. Поэтому амальгама обезгаживалась в вакууме при повышенной температуре; так как амальгамы при этом кипели, то применялся обратный водяной холодильник. Кроме этого для полноты конденсации паров ртути был поставлен еще холодильник с жидким азотом.

Стеклянная аппаратура, состоящая из пробирки с амальгамой, находящейся в электрической печи, и обоих холодильников, припаивалась к вакуумной установке. Стеклянный сосуд, в котором производилось снятие электрокапиллярных кривых, припаивался к аппаратуре для обезгаживания. В этот сосудик предварительно помещались тщательно обезвоженный электролит и металлический свинец, который служил вторым электродом. Перед переливанием амальгамы в аппаратуру, в которой производилось обезгаживание, она заполнялась углекислым газом для предотвращения окисления амальгамы.

После откачки аппаратуры до прилипания температура амальгамы повышалась до 300—320° и поддерживалась такой во время процесса обезгаживания, который длился от 10 до 12 час. После окончания процесса аппаратура отпаивалась от вакуумной установки. Путем наклона аппаратуры амальгама переливалась в сосуд, в котором потом и производились измерения. Этот сосуд помещался в специальную печь, которая была сконструирована таким образом, чтобы темпе-

ратура верхней части печи не была ниже, чем температура нижней части. В противном случае происходила перегонка ртути. Печь имела сквозные отверстия, закрывающиеся снаружи стеклянными пластинками. Через эти отверстия при помощи катетометра следили за перемещением мениска металла в капилляре. По перемещению мениска и подсчитывались изменения поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение при отсутствии поляризации определялось для каждой амальгамы из отдельного эксперимента. Измерение разностей уровней производилось в этом случае также при помощи катетометра. Капилляры предварительно градуировались.

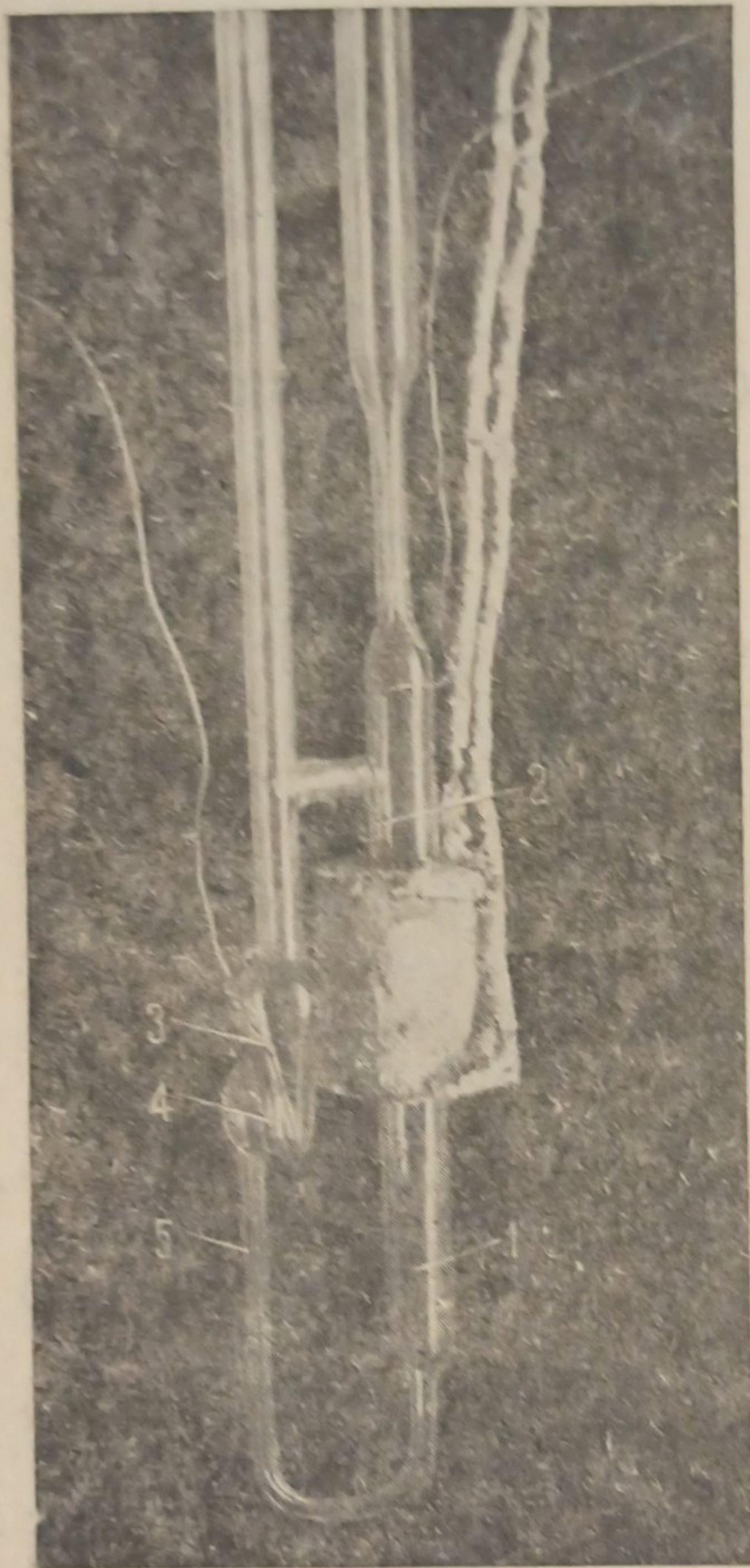


Рис. 1

Применение описанной методики было продиктовано специфическими особенностями экспериментирования при высокой температуре. При подобной методике измерения существенно, чтобы капилляр имел постоянный диаметр на протяжении всей своей длины. В связи с этим проверялось постоянство диаметра для каждого капилляра. Однако нужно заметить, что в наших экспериментах вопрос постоянства диаметра капилляра стоит не так остро, потому что наши капилляры имели диаметр около 1 мм, т. е. были достаточно широкими.

Хлориды калия и лития, из которых составлялся электролит, перед употреблением очищались перекристаллизацией. При этом особенно тщательно мы следили за тем, чтобы соли не содержали каких-либо твердых включений, которые после расплавления электролита могли бы образовывать мути. Стеклянный сосудик, в котором производились измерения, представлен на рис. 1, где 1 — капилляр, 2 — железный цилиндр, заключенный в стеклянную оболочку. Этот цилиндр имел следующее назначение. Столбик жидкого металла, находящийся в капилляре, иногда в процессе нагрева рвался, в связи с чем возникала необходимость путем повышения давления выдавить ртуть из капилляра и тем самым ликвидировать разрывы столбика металла. Устройство 2 и служило для этой цели. Соответствующее колено измерительного сосудика охватывалось катушкой соленоида, при помощи которой можно было груз 2 погружать в жидкий металл или, наоборот, поднимать его вверх; 3 — вольфрамовая проволока, подводящая ток к жидкому металлу; 4 — железная проволока, осуществляющая контакт с жидким свинцом. Поверхность жидкого свинца была доста-

точно велика, так что этот электрод можно было считать практически неполяризуемым; 5 — стеклянный капилляр, предохраняющий железную проволоку 4 от соприкосновения с электролитом.

При снятии электрокапиллярных кривых расплавленный электролит находился только в правом колене сосуда. Внутренние диаметры широких частей обоих колен сосуда были одинаковы.

Поверхностное натяжение при отсутствии поляризации определялось тем же самым методом и в сосудике того же типа, только без электродов.

Краевой угол как ртути, так и амальгам таллия на стекле в атмосфере ртутных паров заметно больше нуля, поэтому при измерении абсолютных величин поверхностного натяжения над жидким металлом в правом колене сосудика находился некоторый слой расплавленного электролита. Это значительно упростило проведение как эксперимента так и подсчетов.

Поверхностное натяжение подсчитывалось по уравнению:

$$\gamma = \frac{1}{2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3} \right)} \left[h_1 g (\delta_1 - \delta_2) - h_2 g \delta_2 - 2\gamma_2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} \right) \right],$$

где r_1 — радиус капилляра; r_2 — радиус широкого колена с металлом; r_3 — радиус широкого колена с электролитом; h_1 — разность уровней

металла в капилляре и в широком колене; h_2 — разность уровней электролита в капилляре и широком колене; δ_1 — удельный вес амальгамы при 400° ; $\gamma_1 = 128,3$ дин/см — поверхностное натяжение на границе электролит — пары его при 410° .

Удельный вес расплавленного электролита δ_2 определялся нами уже ранее³. Удельный вес амальгам подсчитывался в предположении аддитивности. Правильность подобного метода подсчета была экспериментально нами подтверждена.

Все разности уровней измерялись, когда груз 2 был поднят и не касался расплавленного электролита.

Результаты измерений сведены в табл. 1.

Таблица 1

Потенциал φ капиллярного электрода (V)	Поверхностное натяжение в дин/см						
	Процент Tl в амальгаме						
	0%	2%	5%	20%	40%	80%	100%
-0,6	321	—	—	—	—	—	—
-0,5	347	—	—	—	—	—	—
-0,4	377	—	—	—	—	—	—
-0,14	386	—	—	—	—	—	—
0	387	378	380	377	385	385	388
0,1	—	—	—	—	—	—	404
0,14	—	386	389	—	—	—	—
0,2	387	386	391	388	390	404	416
0,25	—	—	—	—	393	—	—
0,30	—	—	—	398	—	416	429
0,35	—	—	—	—	—	—	436
0,40	380	383	402	405	412	414	441
0,50	—	—	—	—	—	—	446
0,60	373	372	397	408	429	434	455
0,70	—	—	—	—	—	—	450
0,80	355	356	—	407	418	433	446
0,90	—	—	—	—	—	—	440
1,00	—	339	—	400	412	416	430
1,10	—	—	—	—	—	—	423
1,20	—	320	—	388	407	404	—

Знак минус приписывался потенциалу капиллярного электрода в тех случаях, когда потенциал капиллярного электрода был положительнее потенциала вспомогательного электрода.

Электрокапиллярные кривые для различных амальгам представлены на рис. 2. Здесь кривые несколько экстраполированы в область анодных поляризации, благодаря чему отчетливо видно, что слева от точки пересечения кривых при постоянном φ поверхностное натяжение уменьшается с увеличением содержания таллия в амальгаме.

Характер взаимного расположения кривых в общем тот же самый, что и в водных растворах. Все электрокапиллярные кривые пересекаются в одной точке. Некоторая размытость точки пересечения, вероятно, обусловлена неточностью экспериментов. Следует иметь в виду, что в расплавленных электролитах точность измерений пока еще, конечно, меньше, чем при низкой температуре.

Интересно, что сдвиг по потенциалу максимумов кривых для сравнительно разбавленных амальгам примерно тот же, что и в вод-

ных растворах, несмотря на существенное изменение природы электролита. Этот факт еще раз подтверждает точку зрения А. Н. Фрумкина, согласно которой в данном случае перемещение по потенциалу максимумов кривых связано со специфической адсорбцией таллия. В области больших содержаний таллия изменение содержания таллия в амальгаме практически не влияет на положение по потенциалу максимумов электрокапиллярных кривых.

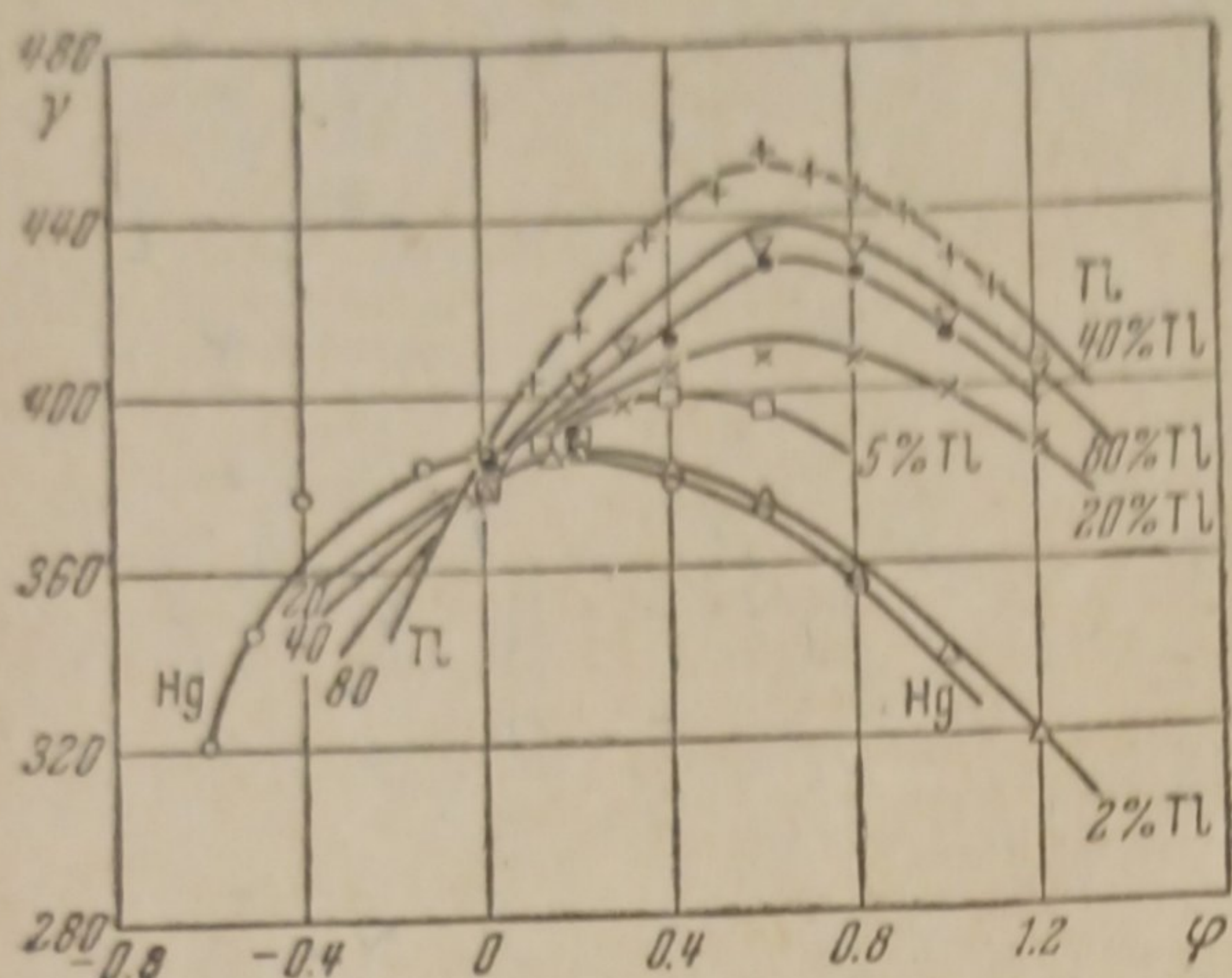


Рис. 2

турах же 360° отклонения от идеальности уже не велики. Зависимость μ_{Tl} от концентрации таллия в сплаве прекрасно описывается уравнением

$$\mu_{Tl} = \text{const} + b \ln c.$$

Отступление от идеальности сводится к тому, что коэффициент b отличается от величины RT , однако очень близок к ней. Кривая, выражающая зависимость поверхностной концентрации таллия от состава амальгамы, представлена на рис. 3. На рис. 4 можно видеть зависимость концентрации таллия в поверхностном слое c' от потенциала φ в максимуме кривой.

По численным значениям величины Γ_{Tl} подсчитаны концентрации таллия в поверхностном слое амальгам различного состава. Эти величины связаны простым соотношением:

$$\Gamma_{Tl} = (c' - c) \delta,$$

где c — концентрация таллия в амальгаме, а δ — толщина поверхностного слоя. Величину δ принимаем по данным А. Н. Фрумкина равной $6,1 \cdot 10^{-8}$ см.

Обращает на себя внимание то, что там, где с изменением состава амальгамы практически перестает меняться потенциал в максимуме электрокапиллярных кривых, величина Γ_{Tl} линейно меняется с изменением состава амальгамы. Это находится в соответствии с теорией А. Н. Фрумкина и может рассматриваться как еще одно подтверждение этой теории.

А. Н. Фрумкин получает для Γ_{Tl} следующее выражение:

$$\Gamma_{Tl} = \left(\alpha e^{-\frac{A\varphi}{RT}} - 1 \right) c \delta,$$

где α и A — константы.

Подсчитаем состав поверхностного слоя различных амальгам в максимумах электрокапиллярных кривых.

Прежде всего из $\gamma - \mu_{Tl}$ кривых определяется в максимумах электрокапиллярных кривых численное значение производной $\frac{d\gamma}{d\mu_{Tl}}$. Значения μ_{Tl} были взяты для различных амальгам по данным Гильдебранда⁴.

Интересно отметить, что при низких температурах амальгамы таллия показывают заметное отклонение от идеального закона. При температурах же 360° отклонения от идеальности уже не велики.

Из только что приведенного уравнения ясно, что при неизменном φ величина Γ_{Tl} действительно должна линейно меняться с изменением состава амальгамы.

Как видно из кривой (рис. 4), начиная с определенного значения содержания таллия в амальгаме, дальнейшее его увеличение хотя и вызывает сильное изменение состава поверхностного слоя, однако не связано с изменением потенциала максимума электрокапиллярной кривой.

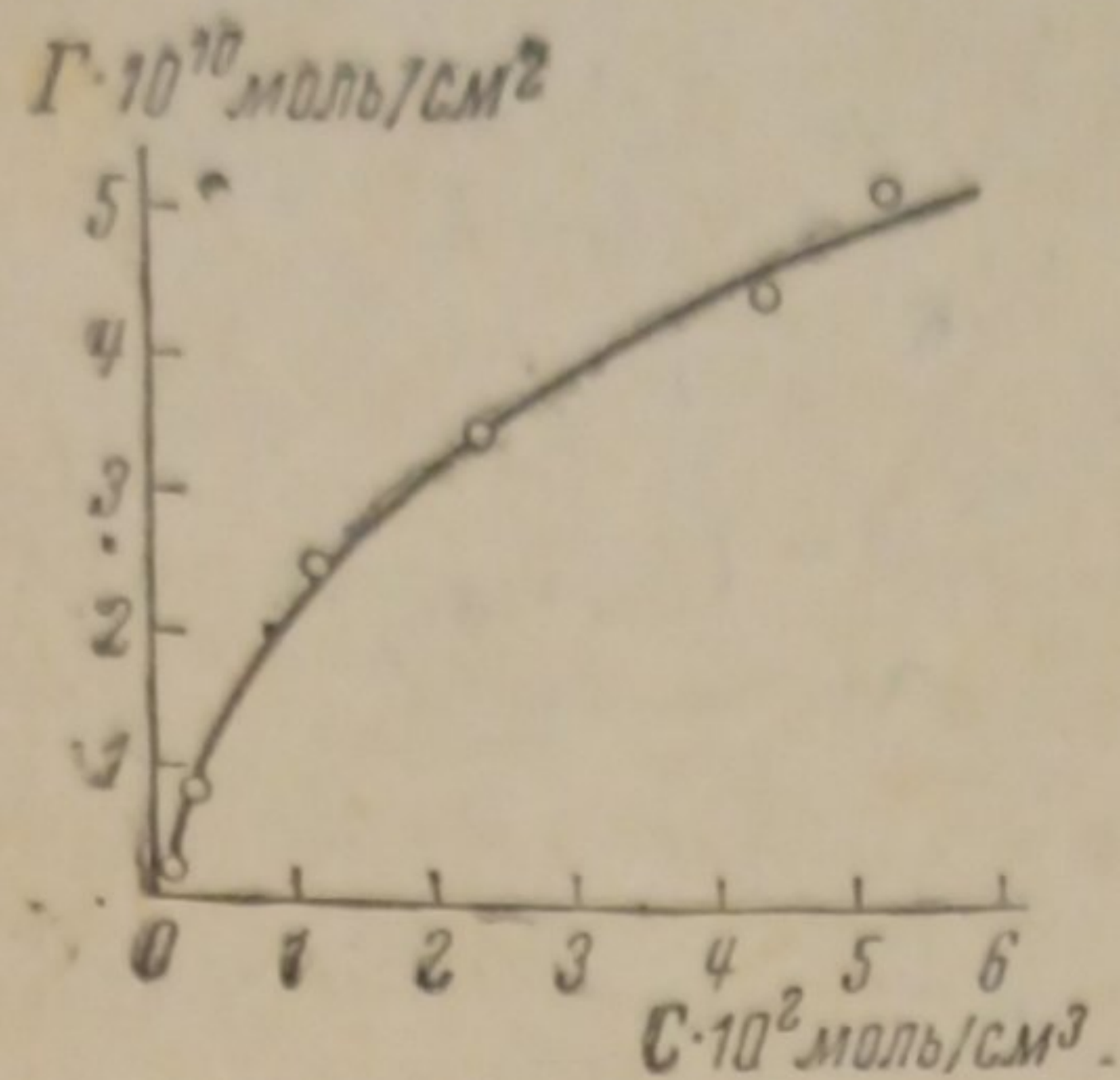


Рис. 3

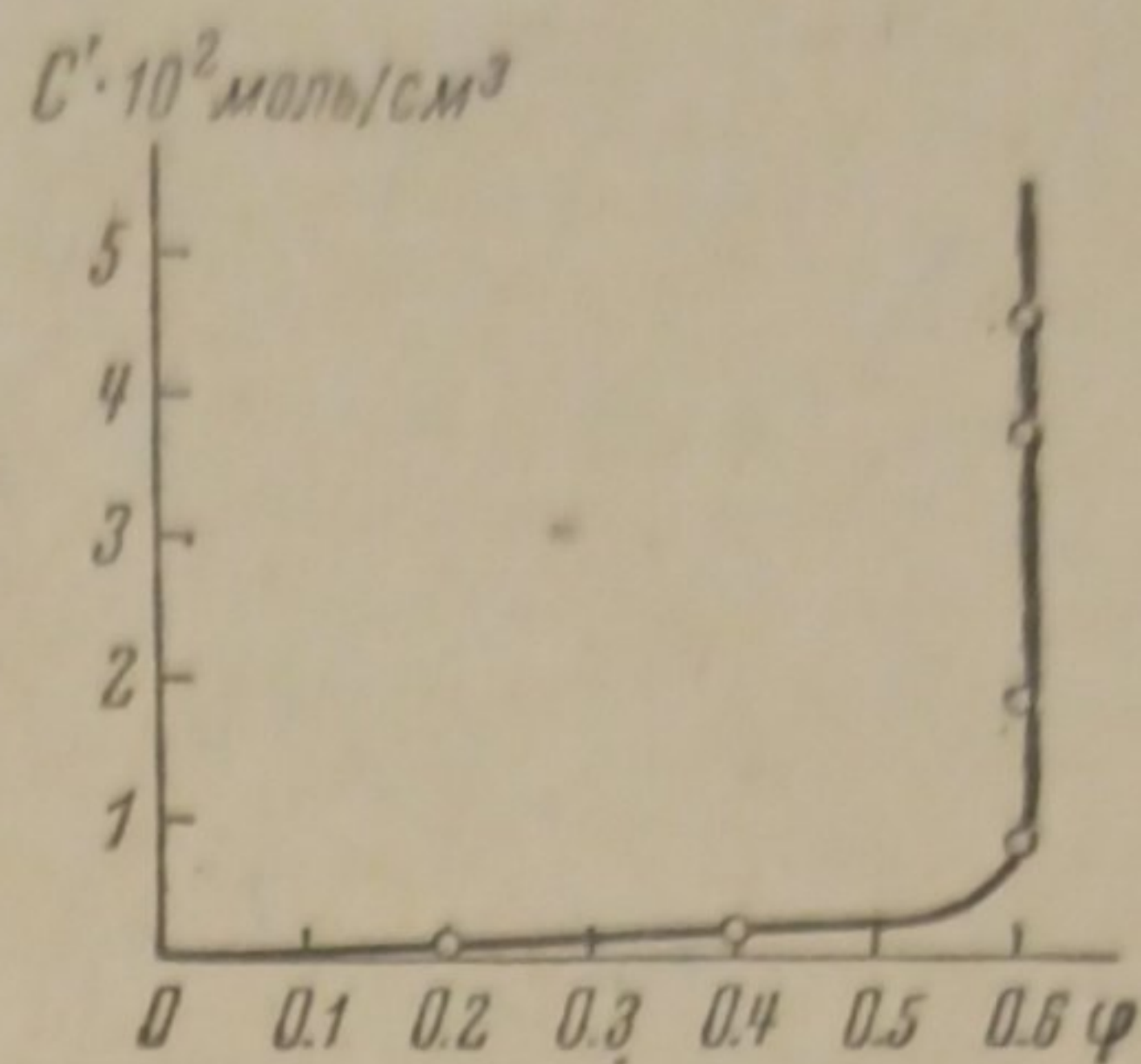


Рис. 4

На сплаве олова с цинком⁵ нами был получен другой характер взаимного расположения кривых. В этом случае при неизменном φ только за счет изменения состава сплава поверхностное натяжение сначала уменьшается с ростом содержания цинка в сплаве, а потом начинает увеличиваться, т. е. при постоянном φ кривая $\gamma = f$ (содержание цинка) имеет минимум.

Вышеприведенное уравнение для величины Γ не может объяснить этого факта, так как согласно этому уравнению при постоянном φ величина Γ не может изменить знак за счет изменения состава жидкого сплава.

В общем случае А. Н. Фрумкин показал, что поверхностная концентрация таллия c' будет определяться уравнением:

$$c' = f(\mu - A\varphi).$$

Отсюда для Γ получается выражение:

$$\Gamma = [f(\mu - A\varphi) - c] \delta.$$

При постоянном φ за счет изменения μ с изменением состава сплава может измениться знак Γ , т. е. наблюдавшиеся нами соотношения в сплаве олова с цинком являются по всей вероятности следствием того, что данный сплав не подчиняется идеальному закону.

В расплавленном электролите, состоящем из иодидов калия и лития, как было нами установлено в цитировавшейся работе, сплав олова с цинком ведет себя иначе. Величина Γ_{Zn} всегда отрицательна, благодаря чему всегда $\frac{d\gamma}{d\mu_{Zn}} > 0$, т. е. с ростом концентрации

цинка в сплаве имеет место монотонное возрастание поверхностного натяжения. Подобный характер взаимного расположения электрокапиллярных кривых можно объяснить следующим образом.

В электролите, состоящем из иодидов, ионы иода будут обладать, несомненно, большой склонностью к адсорбции. Можно предполагать, что ионы иода в основном будут адсорбироваться на олове. Таким образом поверхностный слой всегда будет обеднен цинком, т. е. всегда будет иметь место неравенство $\Gamma_{Zn} < 0$.

Таблица 2

 $t = 400^\circ$

Потенциал капиллярного электрода в V	Поверхностное натяжение		Потенциал капиллярного электрода в V	Поверхностное натяжение	
	олово	свинец		олово	свинец
0	489	444	0,6	485	475
0,1	499	457	0,7	475	471
0,2	504	466	0,8	—	469
0,3	503	474	0,9	—	464
0,4	499	477	1,0	—	461
0,5	495	477	1,1	—	457

В цитируемой выше нашей работе, касающейся изучения электрокапиллярных явлений на различных металлах, не измерялись абсолютные значения поверхностного натяжения; фиксировались только изменения этой величины в условных единицах. Для восполнения этого недостатка в настоящем исследовании при помощи ранее применявшейся нами методики получены электрокапиллярные кривые для олова и свинца в электролите, представляющем эвтектическую смесь хлоридов калия и лития. Результаты этих измерений помещены в табл. 2.

В заключение приводим табл. 3, содержащую значения потенциала в максимуме электрокапиллярных кривых в электролите, состоявшем из хлоридов калия и лития, для ряда металлов, исследовавшихся нами.

Таблица 3

Название металла	Потенциал в максимуме в V
Ртуть	0,1
Олово	0,23
Свинец	0,47
Цинк	0,55
Таллий	0,65
Кадмий	0,63

Выводы

Изучены электрокапиллярные явления для амальгам таллия во всем диапазоне составов, вплоть до чистого таллия. Показано, что характер взаимного расположения электрокапиллярных кривых примерно тот же, что и в водных растворах.

В области концентрированных амальгам потенциал в максимумах электрокапиллярных кривых практически не зависит от состава амальгамы.

Поверхностное натяжение в максимумах кривых в этой области меняется прямолинейно с изменением состава. Наблюдаемые факты, а также и ранее полученные нами результаты на сплавах олова с цинком объяснены на основе теории А. Н. Фрумкина.

Акад. А. Н. Фрумкину выражаем признательность за предложение темы и ценные советы.

Свердловск
Уральский филиал Академии Наук СССР
Лаборатория электрохимии

Поступило в редакцию
14 августа 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Frumkin и A. Gorodetzkaia, Z. physik. Chem., 136, 1928.
2. С. Карпачев и А. Стромберг, Журнал физич. химии, 7, 754, 1936.
3. С. Карпачев, А. Стромберг и Б. Подгайнова, Журнал физич. химии, 5, 1517, 1934.
4. Hildebrand и Eastmann, J. Am. Chem. Soc., 37, 2452, 1915.
5. Карпачев и А. Стромберг, Журнал физич. химии, 10, 739, 1937.

АДСОРБЦИЯ СОЛЕЙ СЕРЕБРА НА СМЕШАННЫЕ ГЕЛИ
КРЕМНЕКИСЛОТЫ И ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

В. А. Каргин, П. С. Васильев и О. И. Дмитриенко

В результате исследований, проведенных на различных почвах, почвообразующих минералах и «моделях» минерального комплекса почв, было показано, что одним из наиболее характерных свойств почв является их способность к обменной адсорбции. Это свойство в значительной мере определяет агрономическую ценность почв.

По взглядам большинства современных исследователей адсорбционная способность почвы обуславливается как органической, так и ферриалюмокремневой частью почвенного поглощающего комплекса. Способность к обменной адсорбции естественного минерального комплекса, а также и искусственно выделенного из почв изучалась наряду с другими авторами Гедройцем¹, показавшим, что удаление органического вещества понижает обменную способность черноземных почв немного больше, чем на половину. Таким образом ферриалюмокремневая часть поглощающего комплекса играет значительную роль в явлениях обмена катионов и в создании почвенной кислотности.

Целый ряд исследователей (Гедройц, Соколовский, Вигнер, Енни, Хиссинк и др.) приписывают поглощающему комплексу электроотрицательные свойства. Поскольку согласно этой точке зрения обменные свойства почв обуславливаются ацидоидами, постольку в почвах должна преобладать обменная адсорбция катионов. И, в действительности, почвенные, минеральные и органические ацидоиды способны к прямому обмену водородных ионов на катионы нейтральных солей.

Наиболее яркую характеристику почвенных кислот находим у Хиссинка², который разделяет общепризнанную точку зрения (Гедройца, Вигнера и др.), заключающуюся в том, что носителями адсорбционной способности почв являются глина и гумус и что по составу частицы почвы представляют «солеобразные соединения оснований с кислотами гумуса и глины». Ионы, составляющие внутренний и внешний двойной слой, возникают в результате диссоциации поверхностных молекул. Внутренний слой заряжен отрицательно, следовательно, внешний слой состоит из катионов. Кислотность обуславливается ионами водорода, и лишь в очень кислых почвах могут быть следы ионов Al^{+++} во внешней обкладке двойного слоя.

Почвенные минеральные кислоты очень слабы и аналогичны по силе борной кислоте. Гуминовые кислоты несколько сильнее: константы диссоциации их представляют среднее между константами диссоциации уксусной и угольной кислот.

Изложенная теория находится в согласии со взглядами Енни³ и Ярусова⁴, рассматривающих ненасыщенную основаниями почву как кислоту; явления обмена ими сводятся в идеальном случае к проблеме распределения оснований между двумя различными по силе кислотами.

Поглощенные основания удерживаются гораздо слабее мало диссоциированными минеральными почвенными кислотами, чем более сильными почвенными кислотами. Представляет интерес противоположная точка зрения (Каппен⁵, Тренель⁶ и др.), отрицающая обмен водородных ионов для почвенных минеральных комплексов. По представлениям Каппена в почвах, лишенных оснований, алюминий более рыхло связан с почвенным поглощающим комплексом и вследствие этого более подвижен; нейтральные соли при воздействии на почву вытесняют алюминий, соединения которого легко гидролизуются, благодаря чему происходит подкисление солевых вытяжек.

В отличие от прежних исследователей Маттсон⁷ подчеркивает, что ферри-алюмосиликаты, а также и почвенные коллоиды в целом обладают амфолитоидными свойствами. Согласно этой точке зрения в почве возможна обменная адсорбция катионов и анионов. Явление почвенной кислотности обуславливается способностью почвенных амфолитоидов отщеплять ионы водорода. Очищенные электролизом «модели» цеолитной части поглощающего комплекса представляют свободные амфолитоиды, содержащие Н⁺- и ОН⁻-ионы различной реакционной способности. Маттсон считает неправильным прежнее представление о существовании свободных ферриалюмокремневых кислот, содержащих только кислые группы. Гуминовые кислоты, по его мнению, не являются более сильными кислотами, чем большинство минеральных комплексов, хотя относительная адсорбционная способность их выше благодаря более высокой дисперсности⁸.

В последнее время некоторые^{9,10} исследователи указывают на возможность участия в явлениях обмена водородных ионов различных минералов, входящих в состав почв.

Несмотря на то, что выяснение роли гуматной и цеолитной частей поглощающего комплекса в общей адсорбционной способности почвы представляет значительный интерес, до сих пор нет окончательного решения этого вопроса, так как полученный в ряде^{11,12} исследований экспериментальный материал изобилует противоречиями. Разногласия, имеющиеся в литературе, указывают, что для понимания механизма поглощения катионов и анионов чрезвычайно важно установить, являются ли присутствующие в почве возможные соединения между кремневой кислотой и полуторными окислами сильными кислотами, содержащими достаточное количество водородных ионов во внешней обкладке двойного слоя, которые легко способны замещаться на катионы нейтральных солей, или слабыми кислотами, трудно обмениваемыми ионы водорода.

Обычно считают, что кислые свойства почв в значительной мере обуславливаются наличием, с одной стороны, кремневой кислоты и алюмо- и феррикремневых кислот, которые являются наиболее кислой частью минерального комплекса, и, с другой стороны, содержанием органических кислот. По мере уменьшения содержания кремневой кислоты (а также и ферриалюмокремневых кислот) и увеличения содержания свободных полуторных окислов кислые свойства минерального комплекса уменьшаются, с чем связано также уменьшение его обменной способности.

Таким образом, кислые свойства минерального комплекса в первую очередь приписываются кремневой кислоте.

При рассмотрении литературных данных, относящихся к изучению адсорбционных свойств чистой кремневой кислоты, мы не найдем подтверждения изложенного выше распространенного взгляда. В последних^{13,14} работах нашей лаборатории было показано, что кремнекислота не обладает теми кислыми свойствами, которые ей приписывались прежними исследователями^{15,16}. При исследовании высокоочищенных золь кремневой кислоты было показано, что они являются нейтральными и способны связывать основания лишь в щелочной области, как это и следовало ожидать, так как SiO₂ представляет собой слабую кислоту. Кислые свойства кремневой кислоты, найденные прежними исследователями, были обусловлены не свойствами самой кремневой кислоты, а наличием примесей сильных кислот, на трудность удаления которых указывали Йордис¹⁷, Лоттермозер и Кин¹⁸ и др.

Исследуя разложение пермутита, Тренель нашел, что совершенно лишенный оснований остаток его, состоящий из геля кремневой кислоты, не показывает никакой обменной кислотности. В последнее время Маттсон¹⁹ также пришел к заключению, что гели чистой кремневой кислоты не обладают обменной способностью, которая возникает уже после обогащения кремневой кислоты по-

луторными окислами. Приведенные литературные данные позволяют сделать вывод, что чистая кремневая кислота обладает чрезвычайно слабыми кислыми свойствами. То же самое еще в большей степени можно сказать и в отношении полуторных окислов железа и алюминия.

Таким образом, приписывая смешанным гелям SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 кислые свойства, мы должны были бы допустить, что соединения полуторных окислов с кремневой кислотой будут более кислыми, чем сама кислота. Это предположение нам кажется мало вероятным. Скорее можно допустить, что найденные прежними исследователями значения кислотности электродиализованных моделей минеральной части почвы обусловлены не кислыми свойствами самих объектов, а примесями, оставшимися вследствие недостаточной очистки.

Задачей нашей работы являлось решение вопроса о способности высокоочищенных смешанных гелей, входящих в состав минеральной части почвенного поглощающего комплекса, к обмену катионов вообще и водородных ионов в частности.

Экспериментальная часть

Объектами изучения являлись смешанные гели кремнекислоты и полуторных окислов, в дальнейшем именуемые моделями минеральной части почвенного поглощающего комплекса. Приготовление моделей производилось смешением предварительно профильтрованных 0,1*N* растворов FeCl_3 или $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Na_2SiO_3 ; при этом кислые растворы вливались в щелочной.

При получении осадка, содержащего избыток SiO_2 или R_2O_3 , в раствор компонента, взятого в меньшем количестве, вводились либо HNO_3 , либо NaOH таким образом, чтобы количества Na^+ - и NO_3^- -ионов в сливаемых растворах были эквиваленты. При получении осадков сливалось по 1 л каждого раствора, которые энергично перемешивались механической мешалкой. Осадки отстаивались в течение суток и затем ставились на диализ. Диализ велся в коллодиевых мешках против дистиллированной воды не меньше 20 дней при двух сменах воды в сутки. Опыт показал, что очень длительное ведение диализа (больше месяца) не оказывает существенного влияния на ускорение хода последующего электродиализа. Признаком окончания диализа служило оседание суспендированных моделей и осветление жидкости в коллодиевых мешках над осадками.

По этому рецепту были приготовлены следующие осадки:

- 1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$; 4) $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 5) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
- 6) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 7) $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$; 8) $\text{Al}(\text{OH})_3$.

По окончании диализа модели подвергались длительной очистке путем электродиализа, причем процесс очистки продолжался $1\frac{1}{2}$ —2 месяца.

Электродиализ велся в обычных электродиализаторах Паули с сетчатыми платиновыми электродами. Диаметр электродиализатора 7 см, расстояние между электродами 8—10 см, длина средней камеры 6—7 см. Мембраны были взяты пергаментные. Перед началом очистки моделей ставились контрольные опыты. Приборы наполнялись до определенного уровня сначала дистиллированной, а затем бидистиллированной водой и подвергались очистке до постоянного режима по току.

Электродиализ мембран, равно как и последующий электродиализ моделей, велся при градиенте потенциала ~ 50 — 60 В/см. Напряжение выпрямителя колебалось от 500 до 600 В. сила тока не превышала 30 мА в начале и 3 мА в конце электродиализа. Более или менее постоянный режим по току устанавливался для бидистиллированной воды через 4—5 дней. Контроль с бидистиллированной водой необходим, так как он показывает, до какой величины отношения В : мА мы должны вести последующий электродиализ суспензий, электропроводность которых должна в конце очистки равняться электропроводности бидистиллированной воды ($\approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1}$). Методика электродиализа подробно описана в работе Байбаева и Каргина¹³.

Гель Fe_2O_3 был получен длительным диализом и последующим электродиализом золя Fe_2O_3 , приготовленного обычным путем. Этот способ получения геля Fe_2O_3 соответствует общей методике получения осадков, так как окончательная коагуляция наиболее дисперсных фракций, имеющих внешне золеобразный характер, в случае осадков кремнекислых железа и алюминия (например $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), достигалась также путем электродиализа. При электродиализе происходит некоторое

изменение соотношения между $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$, вследствие чего по окончании электролиза нами были произведены анализы очищенных моделей. Результаты электролиза даны в табл. 1.

Таблица 1
Изменение соотношения R_2O_3 и SiO_2 в электролизированных моделях

Готовились осадки с соотношением:	Состав после электролиза:
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,55 \text{SiO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,35 \text{SiO}_2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1,39 \text{SiO}_2$
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$1,63\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Из таблицы видно, что изменение состава моделей происходит, главным образом, за счет преобладающего компонента.

В результате очистки мы получаем гели, не содержащие как свободных электролитов, так и ощутимых количеств компенсирующих ионов. Электропроводность их суспензий равна электропроводности очищенной в условиях электролиза бидистиллированной воды.

Измерение pH со стеклянными электродами также показало, что полученные суспензии были практически близки к нейтральным (табл. 2).

Таблица 2
Изменение pH суспензии при добавлении к ним солей серебра

Исследуемые растворы	T°	pH
Чистые суспензии		
24,08 cm^3 $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	22,0	6,09
24,38 » $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	20,5	5,38
10,03 » $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	19,0	6,03
19,51 « $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	19,0	5,70
Суспензии с растворами солей серебра		
24,08 cm^3 $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ + 4,00 cm^3 0,05 N AgNO_3	22,0	4,80
24,38 » $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2 \cdot \text{SiO}_2$ + 3,00 » 0,05 N AgNO_3	22,0	4,52
10,03 » $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ + 3,00 » 0,05 N Ag_2SO_4	19,0	6,17
19,51 » $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ + 3,00 » 0,05 N Ag_2SO_4	19,0	5,88
Бидистиллированная вода с растворами солей серебра		
19,51 cm^3 H_2O + 3,00 cm^3 0,05 N Ag_2SO_4	19,0	4,52

Как уже указывалось, задачей работы являлось изучение роли минеральной части почвы в явлениях обменной кислотности. Поэтому существенно было выяснить способность электролизированных моделей к обменной адсорбции катионов с вытеснением ионов водорода, сопровождающимся подкислением среды.

Для этой цели нами изучалась адсорбция моделями азотнокислого серебра. Этот электролит был выбран потому, что ионы Ag^+ легко определяются с большой степенью точности даже в области весьма низких концентраций при помощи серебряного электрода. Для определения количеств вытесненных H^+ ионов применялся стеклянный электрод, так как другие, служащие для определения pH, электроды в присутствии окиси железа и ионов серебра неприменимы. При работе со стеклянным электродом применялась методика, описанная в работе Рабиновича и Каргина²⁰, для серебряного электрода — методика, описанная в работе Рабиновича и Автономовой²¹. Нами подвергались титрованию как водные суспензии моделей, так и осадки, высушенные (в вакууме) до порошкообразного

состояния. В случае водных суспензий для титрования брались определенные объемы суспензий, которые перед этим тщательно взбалтывались. Поскольку осаждение суспензий протекает достаточно медленно, количества сухого вещества в каждой пробе были одинаковы. При исследовании высушенных осадков к навеске вещества приливался определенный объем воды, после чего осадки титровались в обычных условиях.

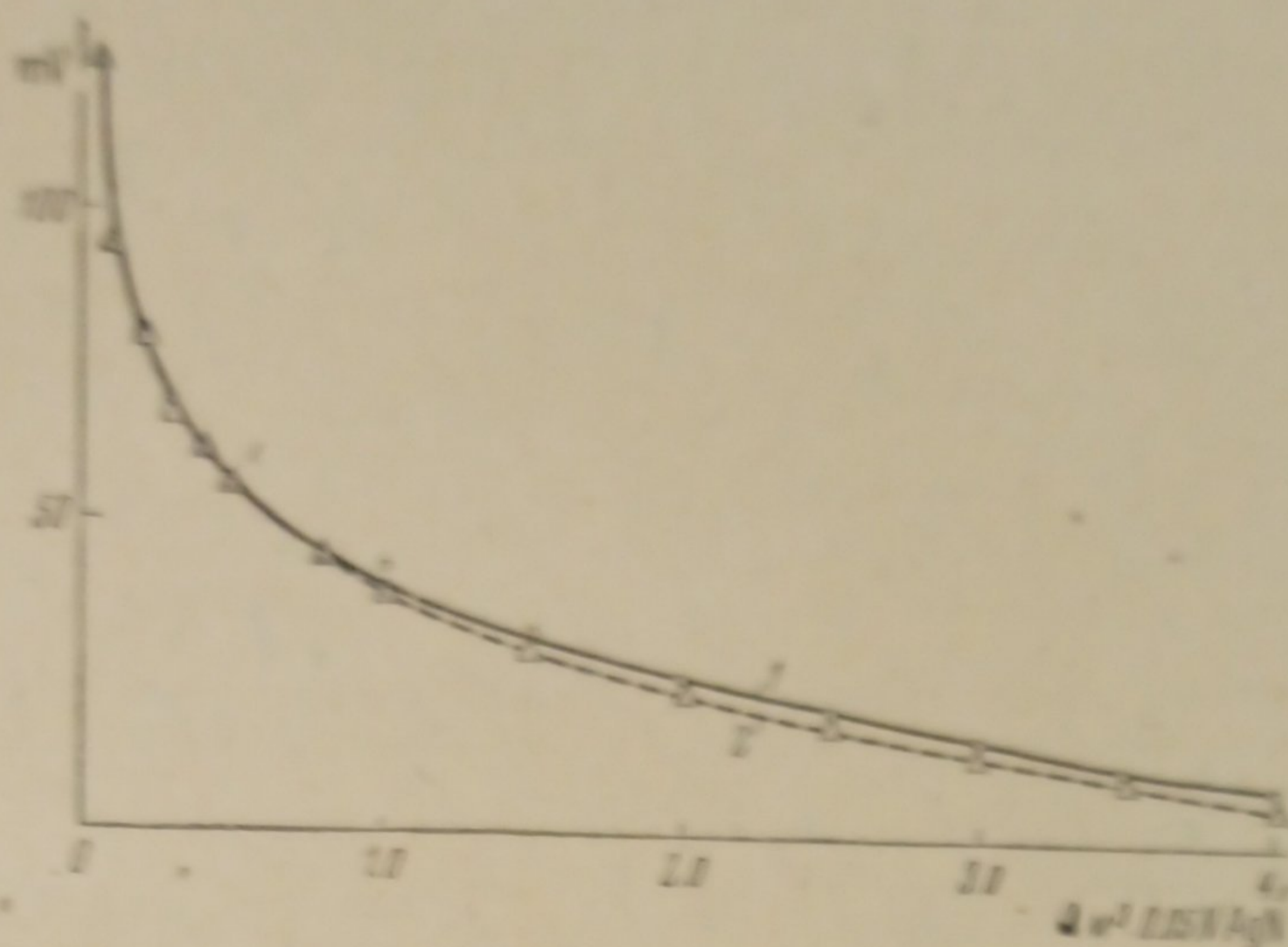


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования 24,08 см³ бидистиллированной воды раствором 0,05 N AgNO₃; 1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая кривая

В целях проверки методики были произведены контрольные титрования бидистиллированной воды, рассчитаны и вычерчены теоретические и полученные в опыте кривые изменений электродвижущей силы серебряного электрода по мере приливания к определенному объему бидистиллированной воды растворов азотнокислого серебра. На оси ординат откладывались теоретические и измеренные разности потенциалов, рассчитанные в милливольтгах; на оси абсцисс — кубические сантиметры AgNO₃ [в среднем, расхождения между вычисленными и измеренными значениями э. д. с. не превышают 3 мV (рис. 1)].

При расчете потенциметрических титрований электролизированных суспензий измеренные разности потенциалов вычислялись в милливольтгах и затем рассчитывались значения адсорбированных количеств серебра. Пересчеты делались по следующей схеме:

1. Находим по формуле $E_x = 1,0183 \left(\frac{L_1}{L_0} - 1 \right)$, где L_1 — сумма отсчетов на мостике для нормального элемента и для искомой э. д. с. с поправкой на мостик; L_0 — отсчет на мостике для нормального элемента (с поправкой на мостик); 1,0183 — э. д. с. нормального элемента с поправкой на температуру; E_x — искомая э. д. с. при измерении против насыщенного каломелевого электрода.

2. Вычитаем из полученного значения э. д. с. при измерении 0,01 N раствора AgNO₃ против насыщенного каломелевого (в милливольтгах), измеренные значения E_x для всех точек кривой (в милливольтгах). Отсюда получаем величины измеренных э. д. с. в милливольтгах против 0,01 N AgNO₃.

3. Вычисляем по формуле

$$\frac{E}{0,0577} + 2,046 = pAg$$

(при 18°) отрицательный логарифм активности ионов Ag⁺ или pAg^+ .

4. Находим соответствующие ему величины активности ионов серебра — a_{Ag} .

5. Значение факторов активности f_{aAg} находим путем графической интерполяции по данным Льюиса и Рендалла, из кривой $a - f_a$.

Из отношения $c_{Ag} = \frac{a_{Ag}}{f_{aAg}}$ получаем c_{Ag} , т. е. значение равновесных концентраций, измеренных в опыте.

Рассчитанные величины представляют собой концентрации серебра, выраженные в грамм-эквивалентах в 1 л суспензии плюс раствор электролита.

Для вычисления значения ΔAg или адсорбированного количества серебра нами были рассчитаны c^0_{Ag} , для чего значения c_{Ag} , измеренные в опыте, приведены к одному и тому же объему и для кривых, полученных при титровании азотнокислым серебром бидистиллированной воды, и для кривых, полученных при титровании такого же объема суспензий, именно, к 1 л суспензии. ΔAg , полученные вычитанием приведенных значений равновесных концентраций из соответствующих контрольных цифр титрования бидистиллированной воды азотнокислым серебром, показывают, какое количество серебра исчезло из раствора, т. е. адсорбировалось.

Для пересчета адсорбированных количеств на 100 г сухого вещества нам нужно знать содержание последнего в суспензии.

Поэтому предварительно были определены высушиванием и прокаливанием абсолютные веса осадков, заключавшихся в объемах, взятых при титровании.

Для графического изображения полученных результатов на оси абсцисс откладывались равновесные концентрации (c_{Ag}), измеренные нами в опыте при титровании суспензии, и на оси ординат — ΔAg , т. е. адсорбированные количества (рассчитанные в грамм-эквивалентах серебра) на 100 г абсолютно сухого вещества.

При титровании измерения производились после приливания каждой порции азотнокислого серебра к суспензии по истечении времени, необходимого для достижения адсорбционного равновесия, о чем свидетельствовало постоянство значений потенциалов. Для первых точек это время составляло от 2 час. до 40 мин., для последних 15—20 мин. Нами были произведены контрольные определения с большими промежутками времени, показавшие, что в указанных условиях действительно достигается адсорбционное равновесие.

Всего снималось около 20 точек. Съемка одной кривой длилась 10—12 час. Измерения производились с серебряными электродами против насыщенного каломелевого. По окончании титрования измерялся потенциал того же самого серебряного электрода, с которым производилось титрование в 0,01N растворе $AgNO_3$, против насыщенного каломелевого элемента; устойчивые значения показывали на пригодность серебряного электрода.

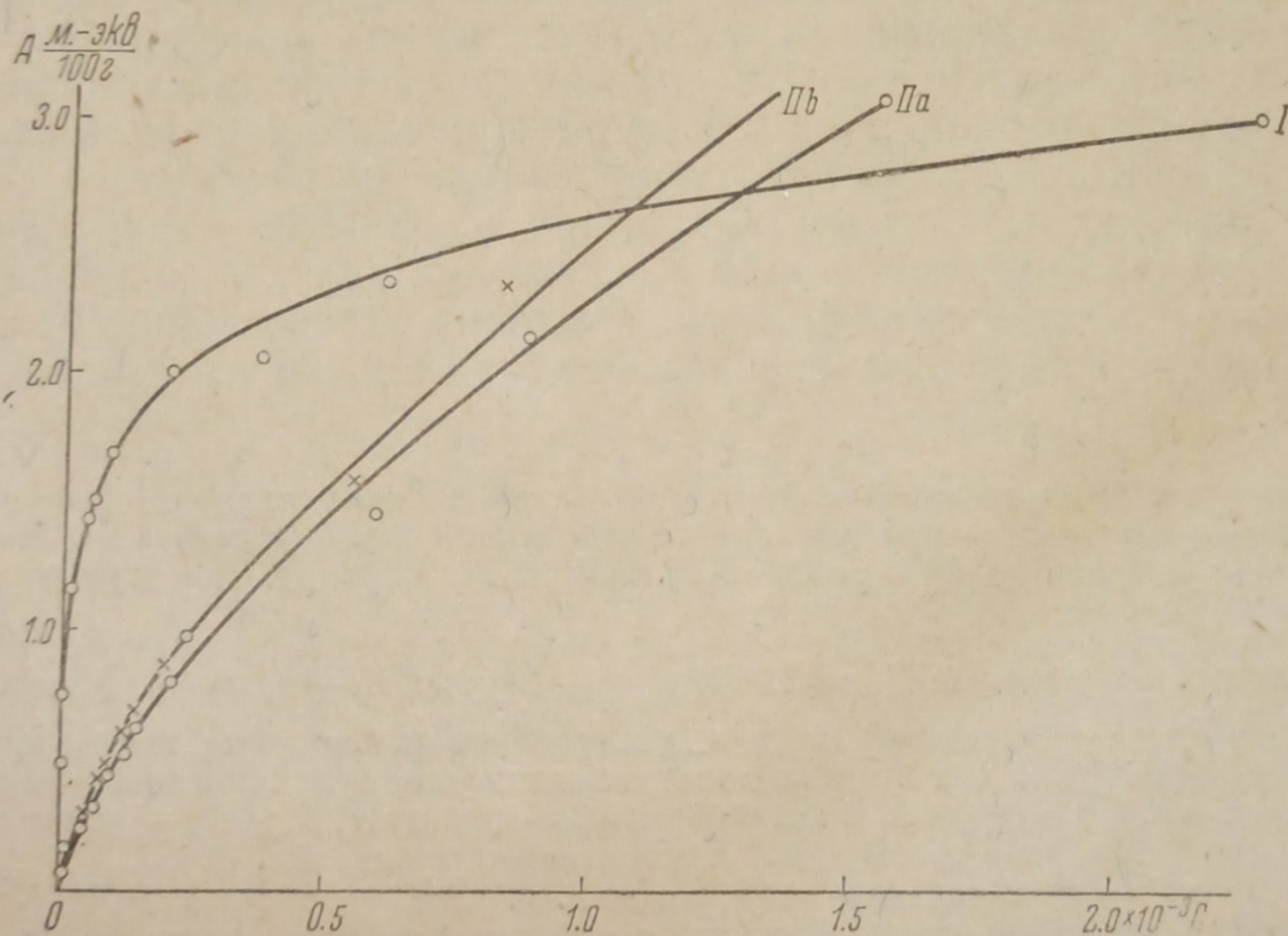


Рис. 2. Изотермы адсорбции Ag ионов из растворов $AgNO_3$. I — на феррисиликате состава $2Fe_2O_3 \cdot SiO_2$; II — на алюмосиликате $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ (a и b — параллельные опыты)

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции для исследованных нами электродиализованных моделей.

В табл. 3, как пример, дан полный расчет изотермы адсорбции $AgNO_3$ на одном из гелей.

Мы видим, что адсорбция серебра на очищенных моделях действительно происходит, причем адсорбционные емкости имеют заметные значения. При таком значении адсорбционных емкостей, в том случае если бы процесс адсорбции носил обменный характер, мы должны были бы ожидать вытеснения, взамен поглощенных ионов серебра, соответствующих количеств водородных ионов.

Таблица 3

Вычисление изотермы адсорбции Ag-ионов из потенциометрического титрования суспензии $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ раствором $0,05\text{ N AgNO}_3$ с серебряным электродом

0,05 N AgNO ₃ в см ³	mV (против 0,01 N AgNO ₃)	pAg [*]	a _{Ag}	c _{Ag}	c _{Ag} · 10 ⁻⁵ для 24,08 см ³		ΔAg · 10 ⁻⁵	ΔAg · 10 ⁻⁵ в пере- счете на 100 г абс. сухого веще- ства ²⁾	p
					суспензии	бидестил- лирован- ной воды ¹⁾			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,01	219,07	5,84	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-6}$	0,14	5,57	5,42	5,95	18,0
0,03	192,97	5,39	$4,07 \cdot 10^{-6}$	$4,12 \cdot 10^{-6}$	0,41	8,26	7,85	75,25	18,0
0,08	127,70	4,26	$5,50 \cdot 10^{-5}$	$5,57 \cdot 10^{-5}$	5,58	20,40	14,80	141,80	18,0
0,14	111,71	3,98	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	10,80	28,30	17,50	167,70	18,5
0,25	87,48	3,56	$2,76 \cdot 10^{-4}$	$2,81 \cdot 10^{-4}$	28,40	45,10	23,30	223,30	18,7
0,35	72,61	3,30	$5,02 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-4}$	52,20	72,60	20,40	195,50	18,7
0,50	59,74	3,08	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$8,66 \cdot 10^{-4}$	87,7	103,80	16,10	154,33	18,7
1,00	49,50	4,90	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	135,0	175,0	40,00	333,40	19,0
2,00	27,91	2,53	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-3}$	337,0	369,0	32,00	306,70	18,8
3,00	17,92	2,38	$4,37 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-3}$	526,0	564,0	38,10	365,20	18,6
4,00	10,49	2,23	$5,88 \cdot 10^{-3}$	$6,39 \cdot 10^{-3}$	745,0	784,0	41,00	393,00	18,6

Для проверки этого предположения нами были измерены значения pH со стеклянными электродами как в чистых суспензиях, так и после прибавления к ним азотнокислого серебра (табл. 2).

При прибавлении азотнокислого серебра к нашим суспензиям мы констатируем некоторое подкисление, причем значение pH доходит до 4,5. Однако при добавлении к бидестиллированной воде такого же количества раствора AgNO₃ находим такие же подкисления вследствие того, что раствор AgNO₃ является слегка кислым, как, впрочем, большинство растворов солей тяжелых и двух- и трехвалентных металлов. Таким образом значения pH суспензий, содержащих AgNO₃, практически совпадают со значениями pH в чистых растворах AgNO₃ той же концентрации, а следовательно, вытеснение водорода, если оно и имеет место, то лишь в количествах, лежащих в пределах ошибки опыта. Любопытно отметить, что pH су-

¹⁾ Данные взяты из результатов соответствующего контрольного титрования бидестиллированной воды.

²⁾ Весовым путем определено содержание абс. сухого вещества $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в объеме $24,08\text{ см}^3 = 0,2512\text{ г}$; 1 л суспензии содержит $10,4318\text{ г}$ абс. сухого вещества. Для пересчета величины адсорбции на 100 г абс. сухого вещества $\Delta\text{Ag} \cdot 10^{-5} \cdot 100$
 $\frac{\quad}{10,4318}$

Таблица 4

Аналитическое определение адсорбции Ag^+ и SO_4^{2-} -ионов на ферри и алюмокремлевых гелях

Модели	Объем суспензии	Содержание абс. сухого вещества во взятом объеме	Раствор $0,05 N Ag_2SO_4$ в cm^3	Объем, взятый для анализов	Раствор $0,01 N NaCl$ в cm^3	Адсорбированное количество Ag в $г-экв$	Количество $BaSO_4$ в $г$	Адсорбированное количество SO_4^{2-} в $г-экв$	Адсорбированное количество в $г-экв$ вещества	
									Ag коллоид	SO_4^{2-} коллоид
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$2Fe_2O_3 \cdot SiO_2$										
Адсорбционный опыт	19,51	0,2034	5,0	15,08	—	—	0,0130	} 9,19 {	—	45,13
Контрольный опыт	19,51	—	5,0	15,08	—	—	0,0196		—	—
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$										
Адсорбционный опыт	19,51	0,1992	5,0	15,08	—	—	0,0167	} 4,04 {	—	20,27
Контрольный опыт	19,51	—	5,0	15,08	—	—	0,0196		—	—
$2Al_2O_3 \cdot SiO_2$										
Адсорбционный опыт	19,51	0,3714	3,0	8,00	—	—	0,0082	} 2,8 {	—	7,79
Контрольный опыт	19,51	—	3,0	8,00	—	—	0,0094		—	—
$Al_2O_3 \cdot SiO_2$										
Адсорбционный опыт	19,51	0,1876	3,0	8,00	4,55	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,00845	} 2,29 {	12,14	12,21
Контрольный опыт	19,51	—	3,0	8,00	5,36	—	0,0094		—	—
$Fe_2O_3 \cdot SiO_2$										
Адсорбционный опыт	39,02	6,4539	10,0	15,08	12,00	$10,24 \cdot 10^{-5}$	0,0152	} 10,98 {	22,57	24,54
Контрольный опыт	39,02	—	10,0	15,08	15,15	—	0,0192		—	—

спензии при прибавлении к ним Ag_2SO_4 практически не изменяется, в то время как чистые растворы Ag_2SO_4 имеют значения pH также 4,5. Это явление легко объясняется тем, что частицы суспензии полностью адсорбируют те следы H_2SO_4 , которые содержатся в растворе.

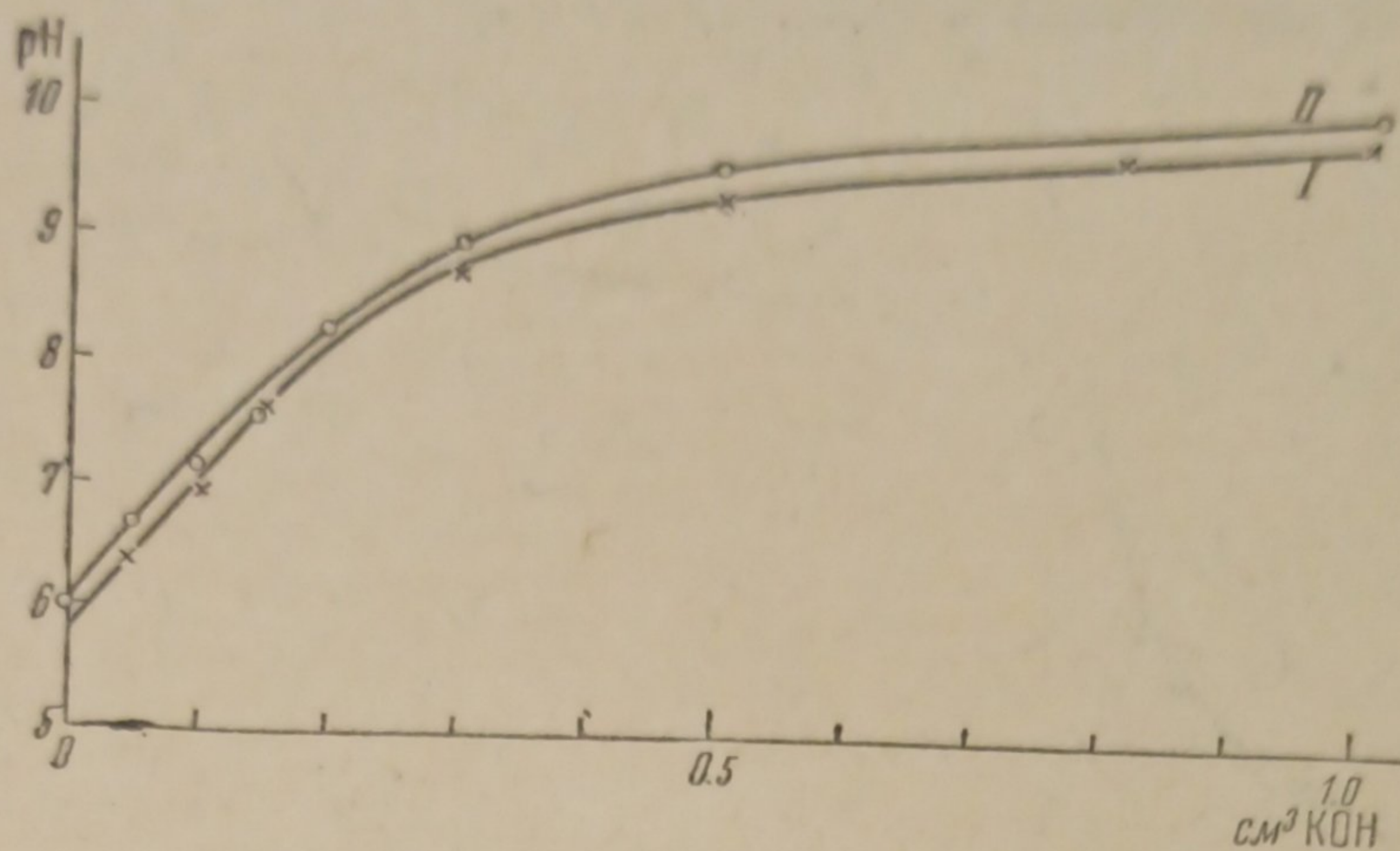


Рис. 3. Потенциометрическое титрование с Pt — H_2 электродом раствором 0,02 N KOH. I — суспензии алюмокремневого геля, состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — 10,03 cm^3 ; II — бидистиллированной воды — 10,03 cm^3

Мы видим, что, несмотря на довольно значительные величины адсорбции ионов Ag^+ , мы не можем констатировать вытеснение ионов водорода не только в таких количествах, которые соответствовали бы адсорбируемому серебру, но и в таких, которые могли быть вообще замечены при наших определениях.

Эти наблюдения хорошо соответствуют тем результатам, которые были получены при титровании очищенных моделей щелочью. На рис. 3 приведена в качестве примера кривая титрования модели $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 0,2N KOH. Мы видим типичную кривую титрования очень слабой кислоты, весьма схожую с теми результатами, которые были получены при титровании чистой кремневой кислоты. Эти данные также свидетельствуют о весьма слабых кислотных свойствах исследуемых гелей и подтверждают высказанное выше предположение о том, что значительные кислые свойства, найденные прежними исследователями, обуславливались недостаточной очисткой объектов.

Таким образом мы имеем доказательства того, что из растворов исчезает некоторое количество Ag^+ ионов, причем никаких новых катионов в раствор взамен поглощенных не поступает. Очевидно, что в силу закона электронейтральности с ионами серебра должно адсорбироваться эквивалентное количество анионов, т. е. адсорбция должна иметь не обменный, но молекулярный характер. С целью окончательной проверки этого положения нами были произведены аналитические определения адсорбции анионов на чистых моделях (табл. 4).

К сожалению, нам не удалось произвести прямые аналитические определения адсорбции NO_3^- ионов из растворов AgNO_3 ввиду того, что ошибки опыта при небольших количествах моделей, которыми мы располагали, были такого же порядка, как и ожидаемые нами адсорбционные эффекты.

Мы перешли к аналитическим определениям адсорбции Ag^+ и SO_4^{2-} ионов из растворов Ag_2SO_4 ввиду большей точности аналитического определения SO_4^{2-} .

Кроме того, специально проведенные потенциометрические титрования с серебряными электродами модели $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при добавлении сульфата серебра показали, что в данном случае Ag^+ -ионы адсорбируются в больших количествах, чем при титровании нитратами серебра. Выделение водородных ионов в раствор в заметных количествах не наблюдалось (рис. 4).

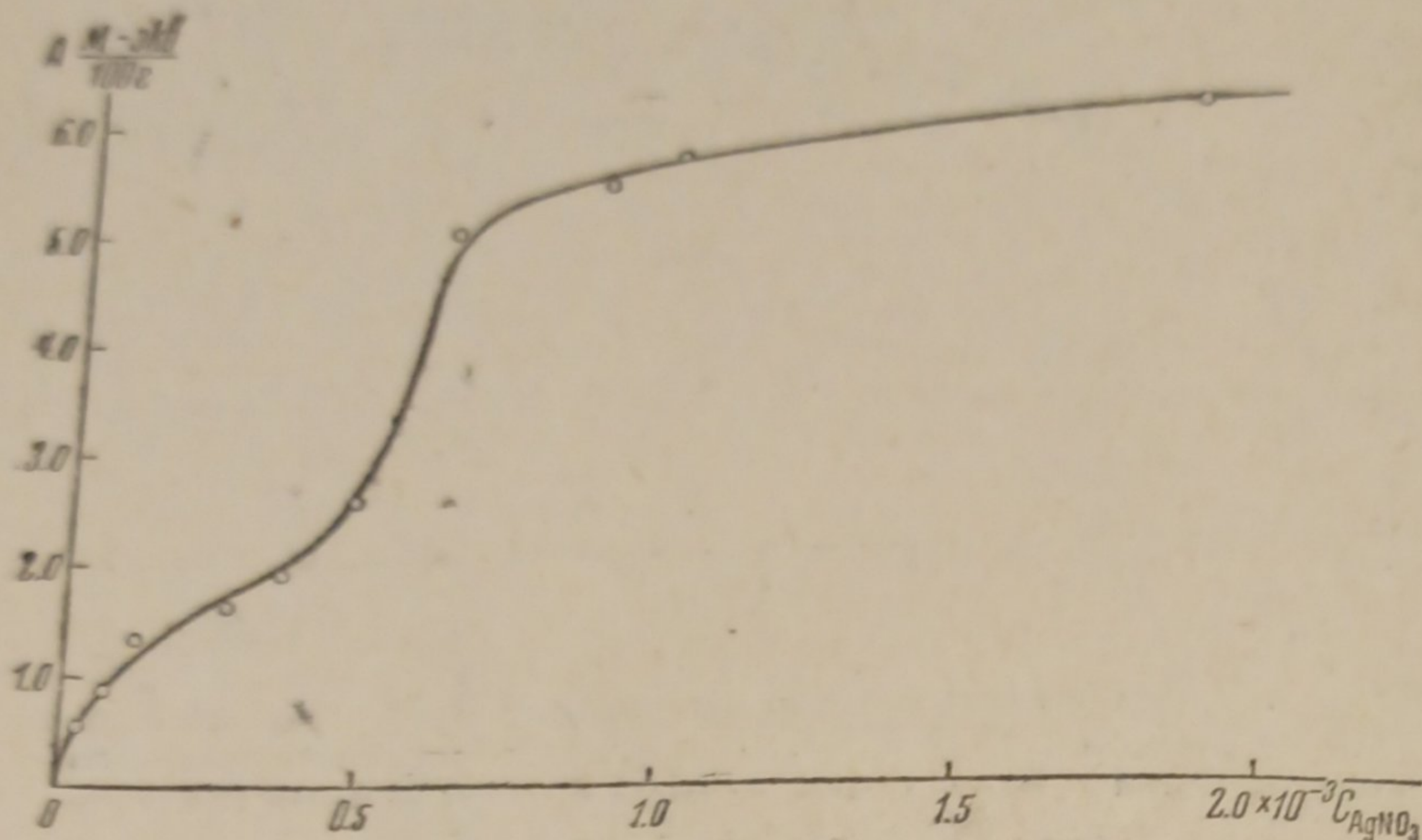


Рис. 4. Изотерма адсорбции Ag^+ ионов из раствора $0,05 N \text{Ag}_2\text{SO}_4$ на алюмокремневом геле состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Опыты производились следующим образом: ко взятым для определения суспензиям приливалось сернокислое серебро (обычно $3-5 \text{ см}^3 0,05 N \text{AgNO}_3$). Затем суспензии стояли в течение суток и взбалтывались время от времени от руки. По истечении суток раствор отфильтровывался, и брались пробы для определения SO_4^{2-} и Ag^+ . В некоторых случаях недостаточное количество фильтрата позволило сделать только определения адсорбции ионов SO_4^{2-} . Контрольные опыты ставились точно в таких же условиях, но вместо определенных объемов суспензий брались равные объемы бидистиллированной воды. Адсорбция как ионов Ag^+ , так и ионов SO_4^{2-} определялась по разности между результатами адсорбционных и контрольных опытов.

Определение полного содержания Ag производилось путем потенциометрического титрования растворов с $0,05 N \text{NaCl}$ по положению перегиба кривой титрования. Индикаторным электродом служил серебряный электрод. Определение ионов SO_4^{2-} производилось обычным весовым методом; для осаждения применялся $0,4 N$ раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Кальбаума).

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 4. Мы видим, что в наших опытах катионы серебра и анионы серной кислоты адсорбируются практически в эквивалентных количествах. Незначительные расхождения между адсорбированными количествами Ag и SO_4^{2-} ионов объясняются ошибками, неизбежными при работе с малым количеством адсорбента (во взятых нами для анализа пробах содержание абсолютно сухого вещества не превышало $0,3-0,4 \text{ г}$).

Мы видим, что полученные ранее результаты потенциометрических измерений, показывающие молекулярный характер адсорбции

на высокоочищенных моделях цеолитной части поглощающего комплекса, подтвердились прямыми аналитическими определениями. Таким образом на основании всех полученных нами экспериментальных данных можно считать доказанным молекулярный характер адсорбции на исследованных ферри- и алюмосиликатах.

Нами были получены изотермы адсорбции серебра на осадках с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$.

На рис. 5 и 6 мы видим, что для ферри- и алюмосиликатов адсорбционные емкости значительно выше, чем для чистых гелей Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Однако это единственная качественная закономерность, которую мы могли заметить. Изображенные на рис. 5 и 6 изотермы пересекаются друг с другом. Отсюда следует, что относительные значения адсорбционных емкостей не остаются постоянными в процессе титрования для ряда моделей с различным соотношением $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$. Таким образом обычная зависимость между адсорбционными емкостями и соотношением $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ в нашем случае не наблюдается.

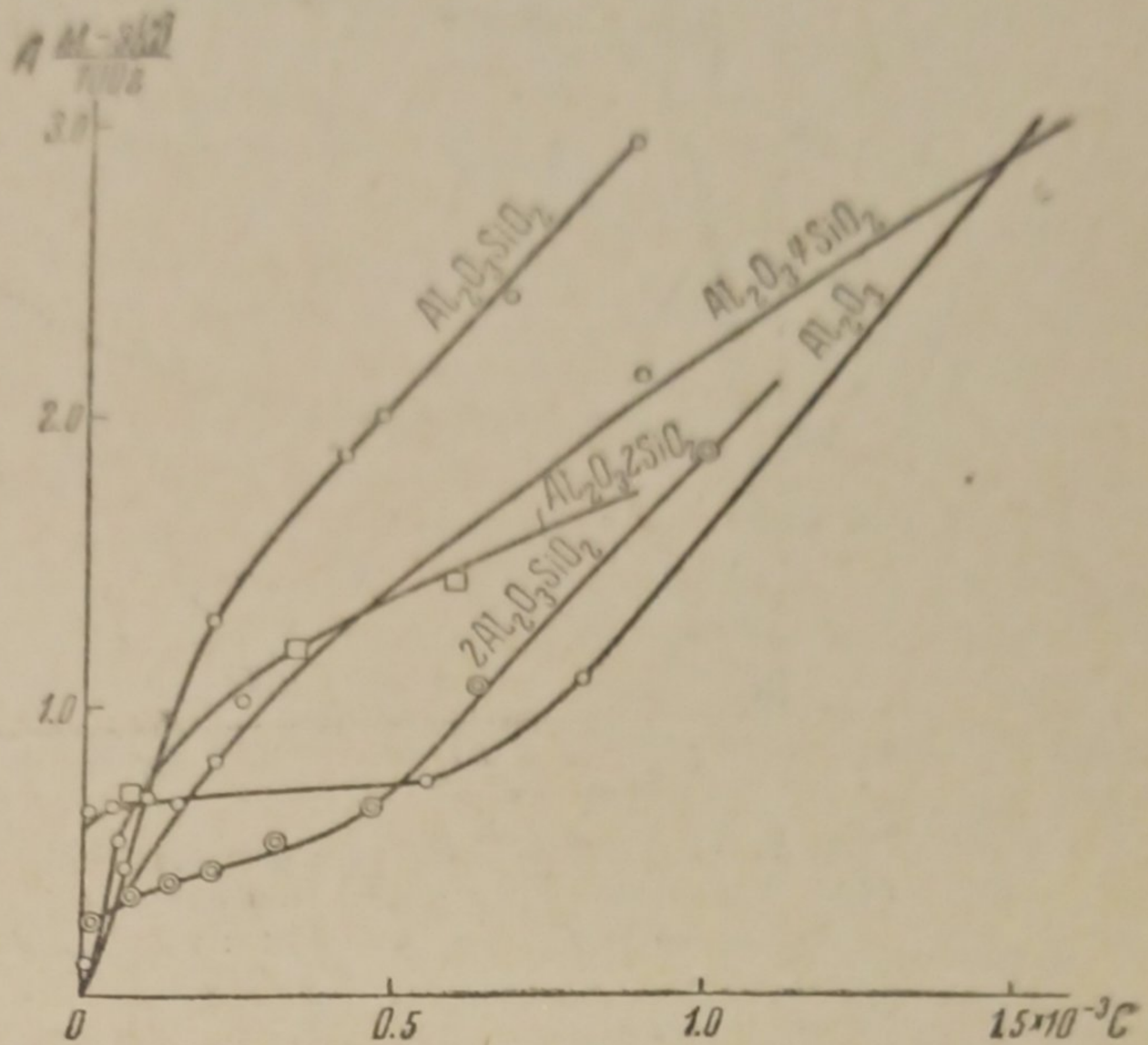


Рис. 5. Изотермы адсорбции AgNO_3 на алюмокремневые гели различного состава

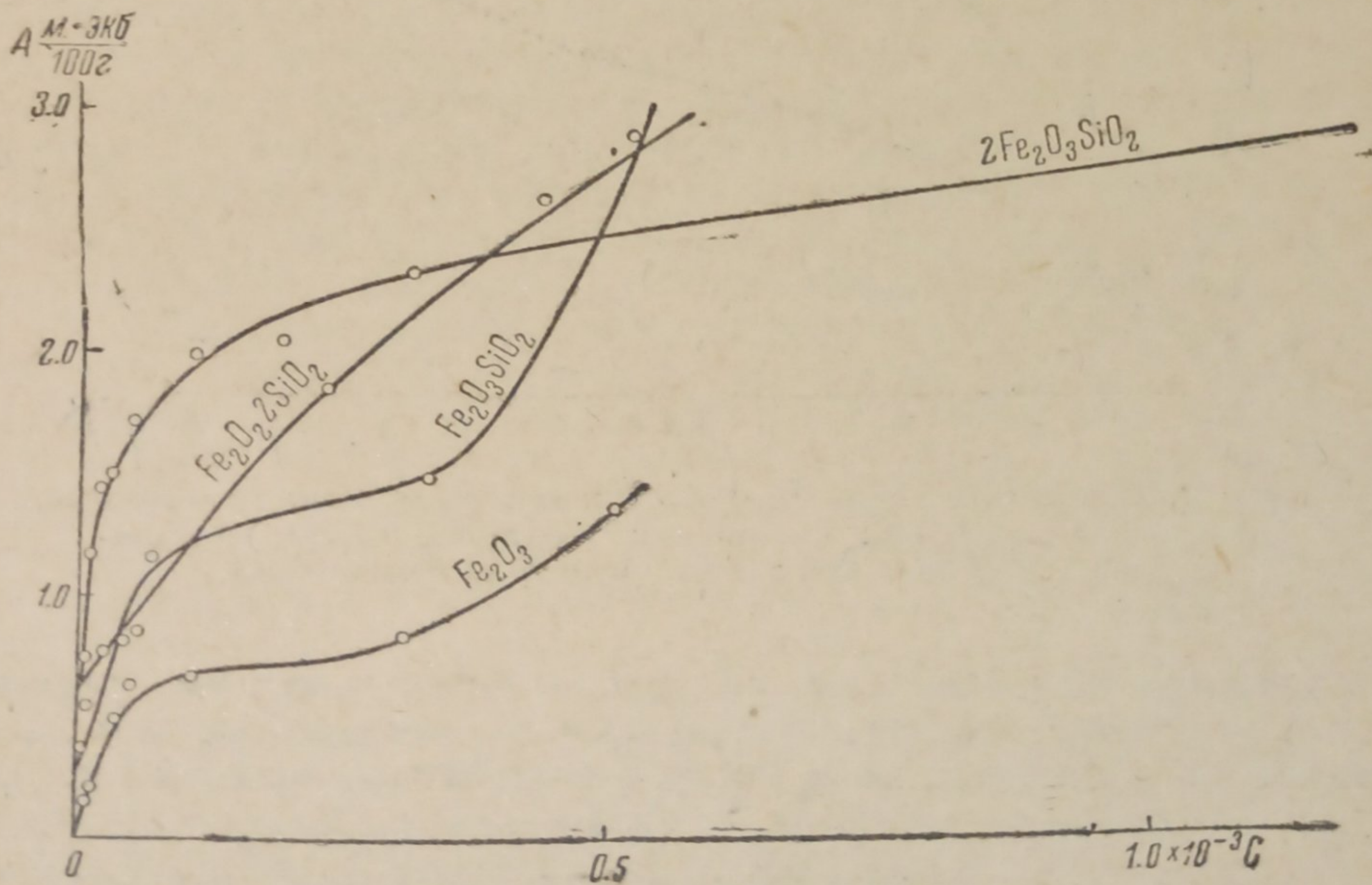


Рис. 6. Изотермы адсорбции AgNO_3 на ферриккремневые гели различного состава

Наши данные показывают, что величина адсорбционной емкости находится в некоторой зависимости от структуры поверхности. Для

суспензий, полученных из высушенных до порошкообразного состояния моделей, мы получили большие адсорбционные емкости, чем для соответствующих им опытов с обычными суспензиями (рис. 7 и 8).

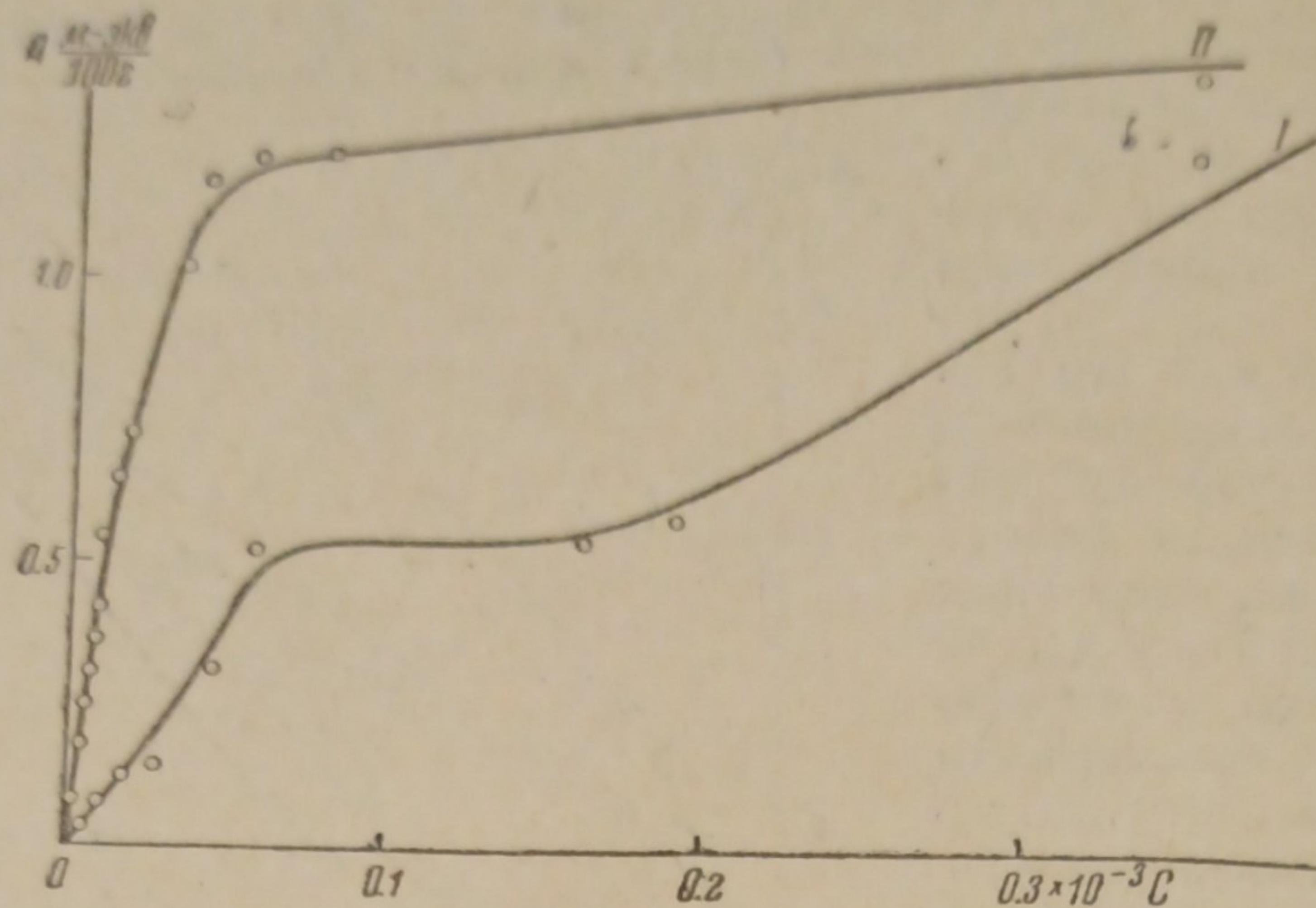


Рис. 7. Изотермы адсорбции AgNO_3 на алюмокремневом геле состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. I — осадок не подвергался высушиванию; II — осадок подвергался высушиванию

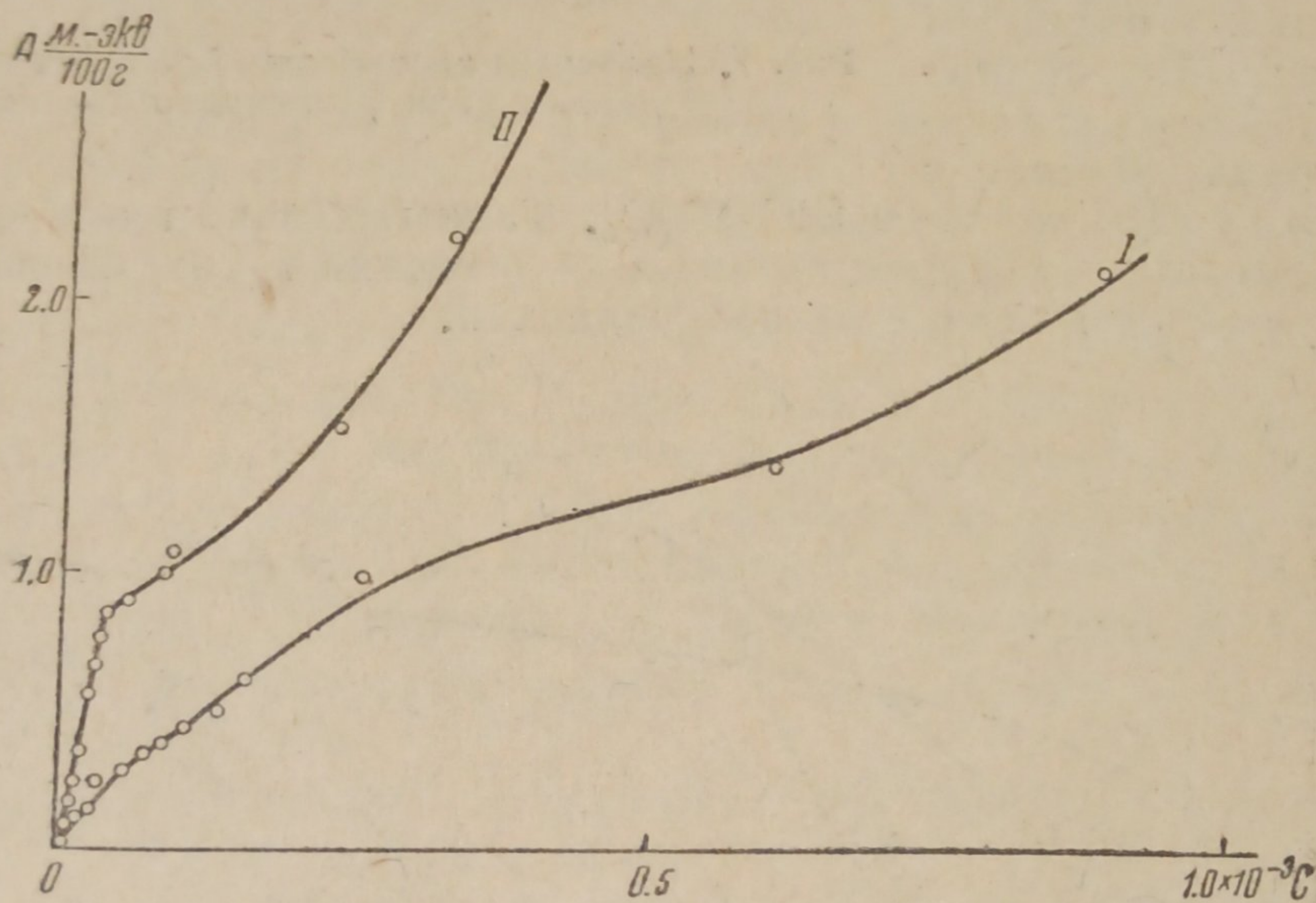


Рис. 8. Изотермы адсорбции AgNO_3 на алюмокремневом геле состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. I — осадок не подвергался высушиванию; II — осадок подвергался высушиванию

Повидимому, эти явления связаны с молекулярным характером адсорбции, которая определяется не только химическим составом адсорбента, но и развитием и состоянием его поверхности.

Обсуждение результатов

Настоящее исследование касалось вопроса о том, возможны ли явления обменной адсорбции, сопровождающиеся вытеснением Ньюнов на смешанных гелях полуторных окислов. Такого рода явления обменной адсорбции на чистом адсорбенте обычно рассматриваются

как результат замещения H^+ ионов внешней обкладки двойного слоя адсорбируемыми катионами.

Наличие же H^+ ионов обуславливается диссоциацией кислых групп, находящихся на поверхности. Такими группами обычно являются ранее адсорбированные вещества кислого характера; в случае же чистого адсорбента — вещество самого адсорбента.

После замещения H^+ ионов на какие-либо катионы мы можем рассматривать образование двойного слоя как результат диссоциации солей соответствующих кислот, находящихся на поверхности. Таким образом мы можем представить себе процесс обменной адсорбции как результат поверхностно химической реакции, носящей обменный характер. Подобные явления в гетерогенных системах, в которых активность компенсирующих ионов не играет заметной роли, сводится к проблеме распределения основания между двумя кислотами, одной из которых является кислота, соответствующая аниону вводимой соли, а другой — исследуемый адсорбент. Таким образом наша задача до известной степени сводилась к изучению кислых свойств интересующих нас гелей в виду указанной выше связи между кислыми свойствами и способностью к обмену.

Известно, что при распределении одного основания между двумя кислотами коэффициент распределения зависит от соотношения констант электролитической диссоциации этих кислот. Таким образом, когда мы исследуем действие солей сильных кислот на адсорбент, мы в праве ожидать обменную адсорбцию, сопровождающуюся вытеснением H^+ ионов, только в том случае, если адсорбент содержит в своем составе кислоту с достаточно высокой константой. Качественно можно указать, что численные значения $pK^1)$ должны отличаться от равновесных значений pH данного раствора не более чем на один порядок для того, чтобы был заметен происходящий обменный эффект. Так, например, для того чтобы обменная адсорбция могла происходить в области pH 4—5, адсорбент должен содержать кислоты с константами диссоциации не ниже 10^{-5} — 10^{-6} ($pK = 5$ —6).

Из изложенных выше экспериментальных результатов мы видим, что исследованные нами смешанные гели кремневой кислоты и полуторных окислов являются чрезвычайно слабыми кислотами, по своей силе близкими к кремневой кислоте. Мы не наблюдали заметного вытеснения H^+ ионов при действии на исследуемые модели солей серебра, что находится в полном соответствии с их кислотными свойствами. В то же время хорошо известно, что на ряде почвенных объектов явления водородного обмена обычно выражены достаточно резко. Эти явления могут быть обусловлены, как это уже выше указывалось, только кислотами с достаточно высокими константами электролитической диссоциации. Такими кислотами ни кремнекислота, ни полуторные окислы, ни их смешанные гели не являются, и, повидимому, причину кислых свойств почв мы должны искать, главным образом, в органической части и, может быть, соединениях между органической и минеральной частью почвенного поглощающего комплекса.

В нашей работе мы наблюдали, что адсорбция катионов сопровождается адсорбцией эквивалентных количеств анионов, т. е. носит молекулярный характер. В настоящей работе мы не останавливаемся подробно на интерпретации этого явления, так как наше последующее исследование посвящено этому вопросу.

В заключение остановимся на вопросе о возможности взаимного обмена катионов на ферриалюмокремневых гелях. Катионный обмен на подобных гелях возникает лишь в том случае, когда мы имеем

¹⁾ $pK = -\lg K$, где K — константа диссоциации.

уже образовавшуюся соль между катионом и адсорбентом, обладающим кислым характером. В этом случае, вводя в раствор какие-либо другие катионы, мы, конечно, будем наблюдать явления катионного обмена.

Однако при этом не следует забывать, что соли любой кислоты могут существовать лишь при значениях рН, определяющихся константой электролитической диссоциации кислоты, или, что сводится к тому же, в системе, содержащей такие соли, значения рН будут определяться их гидролизом, степень которого также однозначно определяется константами электролитической диссоциации. Как в настоящей работе, так и в предыдущих работах, посвященных изучению кремнекислоты, было показано, что интересующие нас адсорбенты являются слабыми кислотами, соли которых могут образоваться лишь при значениях рН 8—9. Таким образом катионный обмен может осуществляться лишь в той области рН, где возможно существование солей данных кислот, в более же кислой области он не может быть реализован.

Выводы

1. Получены высоко очищенные электродиализом смешанные гели кремнекислоты и полуторных окислов со значениями электропроводности и рН, совпадающими с соответствующими значениями для чистой воды.

2. Показано путем потенциометрического титрования щелочью, что подобные гели являются слабыми кислотами, близкими по своим свойствам к кремневой кислоте.

3. Показано, что при адсорбции катионов серебра не происходит заметного вытеснения водородных ионов.

4. Аналитическими опытами найдено, что адсорбция катионов и анионов из растворов Ag_2SO_4 происходит в эквивалентных количествах и носит молекулярный характер.

5. На основании всей работы мы приходим к заключению, что смешанные гели кремневой кислоты и полуторных окислов обладают весьма слабыми кислыми свойствами и не могут обусловить водородный обмен в почвах.

Данное исследование выполнено по предложению и на средства Всесоюзного института удобрений, агротехники и агропочвоведения.

Москва
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Отдел коллоидной химии

Поступило в редакцию
7 февраля 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Гедройц, Удобрение и урожай, № 9 и 10, 1931.
2. Hissink, *Int. Mit. f. Bodenkunde*, В 12, 3—6, 1922.
3. Jenpy, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932.
4. Ярусов и Дмитриенко, Физико-химия почв, Труды ВИАУ, 1933.
5. Карпен и Fischer, *Z. P. D. u. B. T. A.*, В 12, 1.
6. Trénel, *Z. P. D. u. B. T. A.*, В 19, 3/4, 1931.
7. Mattson, *Soil Science*, 32, 343, 1931.
8. Mattson, *Soil Science*, 34, 459, 1932.
9. Jacob, Hofmann a. Loofmann, *Fr. Third. Int.*, 1935; *Congr. of Soil Science*, 1.
10. Ketley a. Jenpy, *Soil Science*, 41, № 5, 1936.
11. Горшенин, Почвоведение, № 3, 1931.
12. Соколов, Труды Почвенного института им. Докучаева, 6, 133, 1932.
13. Байбаев и Каргин, Журнал физич. химии, 7, 13, 1936; *Acta Physicochimica URSS*, 3, 97, 1935.

14. Берестнева и Каргин, Журнал физич. химии, 8, 35, 1936; *Acta Physico-chimica URSS*, 4, 675, 1936.
15. Pauli u. Valko, *Koll. Z.*, 36, 325, 1925; 38, 289, 1926.
16. Рабинович и Ласкин, *Z. physik. Chem.*, 134, 387, 1928; Laskin, *Koll. Z.*, 45, 129, 1928.
17. Jordis, *Z. anorg. Chem.*, 44, 200, 1905.
18. Lottermozer u. Kiehn, *Koll. Chem. Beih.*, 35, 123, 1932.
19. Matisona. Csiky, *Soil Science*, 31, 2, 161, 1935.
20. Рабинович и Каргин, Журнал физич. химии, 1, 1930.
21. Рабинович и Автономова, Журнал физич. химии, 2, 662, 1931; *Koll. Z.*, 55, 207, 1931.

К ТЕОРИИ ЛЕТУЧЕСТИ

М. В. Товбин

Для изглядной формулировки условия термодинамического равновесия Льюис, как известно, ввел понятие о рассеиваемости.

В качестве меры рассеиваемости Льюис принял некоторую функцию от химического потенциала, названную им летучестью.

Уравнения Льюиса, связывающие летучесть со свободной энергией, не определяют абсолютного значения летучести, а позволяют находить лишь отношение летучести вещества в двух различных состояниях. Вследствие этого Льюис вводит дополнительное, до некоторой степени произвольное, положение о том, что летучесть идеального газа равна его давлению.

В связи с тем, что абсолютное значение летучести вещества и физический смысл этой величины остаются фактически невыясненными, теория летучести Льюиса, по существу, не вносит в термодинамику ничего принципиально нового.

Настоящая работа посвящена попытке выяснения физического смысла летучести. С этой целью мы вводим некоторую новую функцию состояния, абсолютное значение которой можно рассчитать и которая на ряду с химическим потенциалом могла бы служить мерой рассеиваемости.

Рассмотрим для этого равновесие в системе: твердое тело — насыщенный пар. С кинетической точки зрения мы должны рассматривать равновесие не как статическое, а как динамическое, т. е. принимать во внимание, что и при равновесии в нашей системе протекают процессы испарения и конденсации, причем скорости их одинаковы.

Эти процессы, протекающие при равновесии, имеют одну специфическую особенность, отличающую их от всех остальных реальных процессов.

При обычных необратимых процессах в системе последняя обычно теряет свою однородность. В системе возникает характерная для необратимых процессов неопределенность параметров (например, в случае испарения — охлаждение поверхности, нарушение в близлежащем к поверхности слое максвелловского распределения скоростей и т. д.).

В связи с возникновением в системе неопределенности параметров скорость необратимых процессов не является функцией состояния системы, так как она зависит от всего «пути процесса».

Совершенно иначе обстоит дело для процессов, происходящих при равновесии (например, в упомянутом выше случае). В этом случае система не теряет своей однородности, а поэтому скорость таких процессов (которые мы в дальнейшем будем называть односторонними) является функцией состояния системы. Например, скорость испарения твердого тела является его функцией состояния.

Скорость испарения твердого тела при равновесии зависит лишь от его состояния и не зависит от того, имеется ли над ним насы-

щенный пар, поэтому она в первом приближении равна скорости испарения твердого тела в пустоту, если бы при этом процессе система (твердое тело) не теряла бы своей однородности.

Таким образом мы приходим к выводу, что скорость η гипотетического процесса эффузии системы в пустоту, при котором система сохраняла бы свою однородность, является функцией состояния этой системы¹⁾. Для газов и насыщенных паров функцию η следует трактовать как скорость односторонней эффузии в пустоту, для жидких и твердых тел, — как скорость одностороннего испарения и сублимации. Под скоростью процесса мы понимаем количество вещества, рассеивающегося из системы за единицу времени через единицу ее поверхности при одностороннем процессе. Не трудно убедиться в том, что функция η удовлетворяет всем требованиям, налагаемым на меру рассеиваемости.

В связи с этим признак термодинамического равновесия можно сформулировать следующим образом: система находится в равновесии тогда, когда функция η каждого ее компонента одинакова во всех фазах системы. Для того чтобы воспользоваться этим признаком равновесия, необходимо рассмотреть методы расчета функции η для различных систем.

Выведем сначала выражение для функции η_i идеального газа²⁾. Этот вывод совпадает с обычным выводом закона эффузии газа — закона Грема^{3,4)}, экспериментально проверенным Кнудсеином и другими исследователями.

Представим себе определенный объем идеального газа, для которого справедливо максвелловское распределение скоростей, т. е.

$$dn = n \sqrt{\frac{hm}{\pi}} e^{-hmu^2} du, \quad (1)$$

где dn — количество молекул в единице объема, составляющие скоростей которых по одной из координатных осей лежат в пределах от u до $u + du$. Рассчитаем количество молекул $d\rho$, ударяющих в единицу времени об элемент поверхности стенки сосуда $d\sigma$, перпендикулярный координатной оси:

$$d\rho = d\sigma \int_0^{\infty} u dn. \quad (2)$$

Используя уравнение (1), получаем:

$$d\rho = \frac{d\sigma n}{2\sqrt{\pi hm}}, \quad (3)$$

откуда после несложных преобразований имеем

$$\eta_i = P \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}}. \quad (4)$$

Пользуясь уравнением (4), легко найти связь функции η_i с другими функциями состояния идеального газа.

Из уравнения (4) получаем (при постоянной температуре):

$$d \ln \eta_i = d \ln P. \quad (5)$$

Из классической же термодинамики для изотермических процессов имеем:

$$dS = -R d \ln P, \quad (6)$$

где S — энтропия грамм-моля.

¹⁾ Эта скорость равна скорости эффузии при равновесии.

Сравнивая последние выражения, мы находим связь между энтропией идеального газа и его функцией η_i :

$$dS = -Rd \ln \eta_i \quad (7)$$

Аналогично получаем зависимость между функцией η_i и свободной энергией (по терминологии Льюиса) идеального газа. Из классической термодинамики (для изотермических процессов) имеем:

$$dF = RTd \ln P, \quad (8)$$

где F — молярная свободная энергия. Принимая далее во внимание уравнение (5), получаем:

$$dF = RTd \ln \eta_i \quad (9)$$

или после интегрирования:

$$\eta_i = \Gamma e^{\frac{F}{RT}}, \quad (10)$$

где Γ — постоянная при данной температуре величина.

Перейдем теперь к выяснению связи между функцией η_i и летучестью идеального газа f_i , равной, согласно Льюису, его давлению.

Принимая во внимание уравнение (4), мы приходим к выводу, что функция η_i — скорость односторонней эффузии в пустоту — пропорциональна летучести, т. е.:

$$\eta_i = V \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} f_i. \quad (11)$$

Уравнение (11), выведенное лишь для идеального газа, можно распространить и на неидеальные системы, т. е. мы можем предположить, что для любой системы:

$$\eta = V \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} f; \quad (12)$$

последнее предположение, выясняющее физический смысл летучести, удастся доказать лишь для неидеальных систем, которые могут находиться в равновесии с идеальным газом. Воспользуемся для этого условиями равновесия, которые сводятся к следующему:

$$f_i = f; \quad (13)$$

$$\eta_i = \eta, \quad (14)$$

где f и η — летучесть и скорость односторонней эффузии вещества в неидеальной системе.

Из сопоставления уравнений (11), (13) и (14) получаем:

$$\eta_i = \eta = V \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} f. \quad (15)$$

Для более общей проверки справедливости высказанного выше предположения (для неидеальных систем, не находящихся в равновесии с идеальным газом) нам придется сделать расчет функции η для ряда систем и сравнить полученные величины с значениями летучести этих систем, находимыми по методу Льюиса, на чем мы остановимся несколько ниже.

Все требования, налагаемые Льюисом на функцию f — летучесть, удовлетворяются и функцией η . Таким образом, эта функция может применяться для формулировки условий равновесия во всех случаях, где пользуются летучестью. Преимущество функции η заключается в том, что она имеет наглядный физический смысл и абсолютное значение ее можно рассчитать на основании кинетической теории материи.

Зависимость функции η от параметров системы

Уравнение, из которого Льюис определяет летучесть, остается справедливым и для функции η . В связи с этим для зависимости этой функции от параметров системы мы найдем выражения, аналогичные формулам Льюиса для летучести; так, для зависимости функции η от давления будем иметь:

$$\left(\frac{d \ln \eta}{dP}\right)_T = \frac{V}{RT}, \quad (16)$$

где V — молекулярный объем.

Несколько отличается лишь зависимость функции η от температуры. Согласно Льюису летучесть идеального газа равна его давлению и вследствие этого:

$$\left(\frac{d \ln f_i}{dT}\right)_p = 0. \quad (17)$$

Для зависимости же функции η_i идеального газа от температуры, мы из уравнения (4) находим:

$$\left(\frac{d \ln \eta_i}{dT}\right)_p = -\frac{1}{2T}, \quad (18)$$

откуда для неидеальных систем находим (пользуясь методом Льюиса)

$$\left(\frac{d \ln \eta}{dT}\right)_p = \frac{\lambda}{RT^2} - \frac{1}{2T}, \quad (19)$$

где λ — идеальная теплота испарения.

Летучесть реального газа

Перейдем теперь к кинетическому расчету функции η реального газа.

Для количества молекул идеального газа, ударяющих в единицу времени об элемент стенки сосуда $d\sigma$, мы имели выражение:

$$d\varrho = d\sigma \int_0^{\infty} u \, dn. \quad (2)$$

В случае реального газа, вследствие существования сил взаимодействия между молекулами, не все молекулы могут выйти за пределы газа, а только те из них, скорости которых больше определенной минимальной величины u_{\min} , и тогда, для количества молекул реального газа $d\varrho'$, проходящих через элемент поверхности в единицу времени, мы получим:

$$d\varrho' = d\sigma \int_{u_{\min}}^{\infty} u \, dn. \quad (20)$$

Для определения величины u_{\min} воспользуемся известным соотношением кинетической теории реальных газов, согласно которому работа W , которую необходимо совершить, чтобы вынести молекулу газа на его поверхность, равна⁴:

$$W = \frac{a}{NV}, \quad (21)$$

где a — постоянная ван-дер-Ваальса; N — число Авогадро и V — объем газа. Принимая во внимание, что: $W = \frac{mu_{\min}}{2}$, получаем:

$$u_{min} = \sqrt{\frac{2a}{MV}}.$$

Интегрируя уравнение (20), принимая справедливым максвелловское распределение скоростей, имеем:

$$d\rho' = \frac{nds}{2\sqrt{\pi hm}} e^{-\frac{2hma}{MV}},$$

откуда для функции η получаем:

$$\eta = \frac{nm}{2\sqrt{\pi hm}} e^{-\frac{2hma}{MV}},$$

и, принимая во внимание, что:

$$n = \frac{3n}{mc^2}; \quad c = \sqrt{\frac{3RT}{M}}; \quad h = \frac{1}{2kT},$$

где c — средняя квадратичная скорость молекул, имеем¹⁾:

$$\eta = p \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{a}{RTV}},$$

При этом выводе мы рассматривали молекулы как точечные массы. Конечность размеров молекул, как известно, увеличивает число соударений о стенку, а значит, и скорость эффузии в $\frac{V}{V-b}$ раз, где b — константа ван-дер-Ваальса.

Таким образом для скорости односторонней эффузии реального газа окончательно получаем выражение:

$$\eta = \frac{pV}{V-b} \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} e^{-\frac{a}{RTV}},$$

а для летучести, принимая во внимание уравнение (12):

$$\ln f = \ln \frac{pV}{V-b} - \frac{a}{RTV}.$$

Уравнение (28) несколько отличается от формулы Льюиса, выведенной им с помощью уравнения ван-дер-Ваальса:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}.$$

Это объясняется тем, что при выводе уравнения (28) нам пришлось прибегнуть к ряду упрощающих вывод допущений, строго справедливых лишь для идеального газа. Формула же Льюиса свободна от этих допущений.

Можно, однако, доказать, что при некоторых упрощениях выражение Льюиса полностью переходит в уравнение (28). Для этой цели более удобна другая форма выражения Льюиса, эквивалентная уравнению (29)²⁾:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{RTV} + \frac{pV}{RT} - 1.$$

Воспользуемся далее известным соотношением кинетической теории газов:

$$pV = RT + Bp,$$

где $B = b - \frac{a}{RT}$ — так называемый второй вириальный коэффициент.

¹⁾ При этом мы допускаем некоторую неточность, так как последние выражения справедливы, строго говоря, лишь для идеального газа.

²⁾ Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика, упражнение 4 к главе XVII.

Как известно, уравнение (31) отличается от обычного уравнения ван-дер-Ваальса лишь на малую величину второго порядка.

Пользуясь уравнением (31), мы можем преобразовать уравнение (30) так:

$$\ln f = \ln \frac{pV}{V-b} - \ln \left(1 + \frac{Bp}{RT}\right) - \frac{a}{RTV} + \frac{pV}{RT} - 1 \quad (32)$$

и, принимая во внимание, что $\frac{Bp}{RT} \ll 1$, имеем:

$$\ln \left(1 + \frac{Bp}{RT}\right) \approx \frac{Bp}{RT} = \frac{pV}{RT} - 1. \quad (33)$$

Подставляя далее значение $\ln \left(1 + \frac{Bp}{RT}\right)$ в уравнение (32), мы приходим к уравнению (28).

Выводы

1. Для построения термодинамического признака физико-химического равновесия, аналогичного признаку Льюиса, вводится новая функция состояния системы η .

2. Функция η представляет скорость гипотетического процесса эффузии вещества из системы в пустоту, при котором система остается однородной (скорость одностороннего процесса). Для газов функция η соответствует скорости односторонней эффузии, для жидких и твердых тел — скорости одностороннего испарения или сублимации в пустоту.

3. Выводится зависимость функции η идеального газа от других параметров системы.

4. Высказывается предположение, что летучесть вещества пропорциональна функции η для этого вещества, причем фактор пропорциональности не зависит от природы системы.

5. Последнее предположение определяет физический смысл летучести и позволяет находить абсолютное значение этой функции для вещества в различных состояниях.

6. На основании высказанного предположения, из кинетических соображений выводится выражение для летучести реального газа, совпадающее с формулой, полученной Льюисом (с помощью уравнения ван-дер-Ваальса) до второго вириального коэффициента.

Гидробиологическая станция
Академии Наук УССР

Поступило в редакцию
26 июня 1939 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. N. Lewis, Proc. Am. Acad., 36, 145, 1900; *ibid.*, 37, 49, 901; Z. physik. Chem., 35, 343, 1900; *ibid.*, 38, 205, 1901; *ibid.*, 61, 129, 1908.
2. М. Товбин, Наук. записки КДУ, II, 1937.
3. Грахэм, Phil. Mag., (3), 2, 175, 1833.
4. Герцфельд, Кинетическая теория материи, 1935.
5. Льюис и Рендалл, Химическая термодинамика.

О СОПРОТИВЛЕНИИ СЛОЯ АКТИВНОГО УГЛЯ

Я. Л. Забежинский

Вопрос о сопротивлении слоя адсорбента имеет большое практическое значение для противогазового дела и рекуперации. Вопросу о сопротивлении току газа зернистыми телами посвящен ряд работ. Сошлемся прежде всего на работу Чилтона и Кольборна¹, в которой дана библиография вопроса. Укажем также на недавно появившуюся работу Френда и Лобо².

В этих работах вопрос рассмотрен с теоретической стороны и даны важные для практических расчетов графики, таблицы и формулы. К сожалению, в отношении сопротивления активного угля все эти данные почему-то не используются.

Целью настоящей статьи является проверка применимости для слоя зерен активного угля, основных положений, разработанных в литературе по вопросу о сопротивлении зернистых тел, критика имеющихся различных эмпирических и теоретических соотношений и в известной мере популяризация для практиков, работающих в области сорбции, некоторых литературных данных и приемов расчета.

Прежде всего для характеристики каких-либо явлений в потоке газа необходимо определить режим течения. Как известно, априорным критерием режима течения в трубе является число Рейнольдса $Re = \frac{\Delta \rho u}{\mu}$ ¹⁾. Если $Re > 2300$, то установившийся ламинарный режим не переходит в турбулентный, при $Re > 2300$ имеет место турбулентное движение. Данное здесь критическое значение Re является приближенным. Так, Мак-Адамс³ рекомендует до $Re = 2100$ считать поток ламинарным, при $Re > 3100$ безусловно турбулентным. В интервале $Re \approx 2100-3100$ режим потока переходной. Для случая движения газа в зернистом теле целесообразно вместо диаметра канала, по которому протекает газ, ввести имеющий ту же размерность средний диаметр зерен d_{cp} ; $Re' = \frac{d_{cp} \rho u}{\mu}$ носит название приведенного числа Рейнольдса.

Основными физическими причинами сопротивления при обоих режимах является трение о поверхность зерен и потери энергии благодаря сжатию и расширению газа при прохождении его через канал с переменной площадью сечения. В работе Чилтона и Кольборна обсуждаются теоретически оба фактора. Сравнивая теоретические формулы с различными опытными данными, авторы получают для суммарного эффекта следующее соотношение:

¹⁾ Re — число Рейнольдса $= \frac{\Delta \rho u}{\mu}$; Δ — диаметр трубы в метрах; ρ — плотность среды в $кг/м^3$; u — линейная скорость в $м/сек$; μ — коэффициент вязкости в $кг/м сек$; u_0 — скорость на единицу общей площади в $л/мин см^2$; f — коэффициент трения; Δp — сопротивление в $м ч Н_2O$; g — ускорение силы тяжести в $м/сек$; L — длина слоя в метрах; d_{cp} — средний диаметр зерен в метрах; V — объемная скорость в $л/мин$; f' — приведенный коэффициент трения; S — площадь трубы в $см^2$.

$$\Delta p = \frac{2f'AL\rho u^2}{gd_{cp}} \quad (1)$$

Смысл всех обозначений указан в сноске. A — коэффициент, передающий влияние стенок трубы, в которой находится слой зернистого материала на сопротивление последнего. Зависимость A от безразмерного соотношения $\frac{d_{cp}}{\Delta}$ дана Фэрнесом⁴.

Для турбулентной области:

$$f' = 38 \left(\frac{1}{Re'} \right)^{0,15} \quad (2)$$

Для ламинарной области:

$$f' = 850 \left(\frac{1}{Re'} \right) \quad (3)$$

Переход от одной области к другой совершается при $40 < Re' < 80$

Анализ опытных данных показал, что основными причинами сопротивления (80—90%) являются потери на сжатие и расширение, а не на трение. Если подставить f' в формулу (1), то в турбулентной области:

$$\Delta p = \frac{76AL\rho^{0,85} u^{1,85} \mu^{0,15}}{gd_{cp}^{1,15}} \quad (4)$$

в ламинарной области:

$$\Delta p = \frac{1700AL\mu\nu}{gd_{cp}^{1,15}} \quad (5)$$

Для практических расчетов удобно пользоваться графиком, изображенным на рис. 1, в котором прямые выражают приведенные выше уравнения (2), (3) в логарифмической шкале.

Прежде всего была испытана применимость этих соотношений для слоя зерен активного угля. Для испытания был взят активный

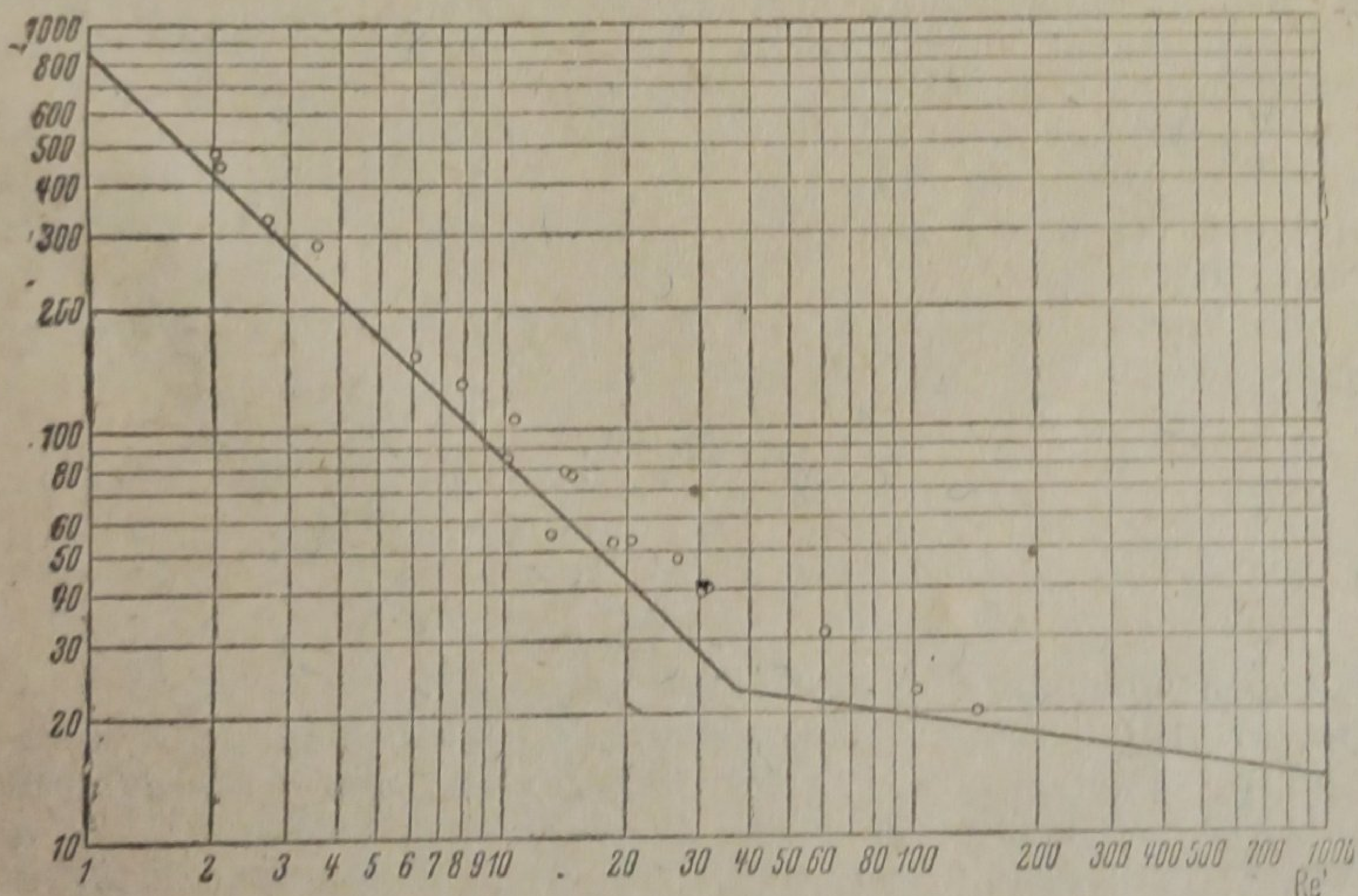


Рис. 1. Приведенный коэффициент трения f' как функция Re' (данные автора)

уголь марки АГ (антрацитовый гранулированный) с цилиндрической формой зерен. Измерения сопротивления слоя активного угля в диапазоне до 50 мм Н₂О производились с помощью миниметра фирмы «Аскания» (точность отсчета до сотых миллиметра столба Н₂О), свыше 50 мм Н₂О — обычным водяным манометром. В табл. 1 приведены данные, передающие зависимость сопротивления слоя активного угля от скорости, диаметра зерна и длины слоя.

Таблица 1

$L \cdot 10^2$	$d_{cp} \cdot 10^3$	V	S	$u_0 = \frac{V}{S}$	Δp	$\frac{d_{cp}}{\Delta}$	A	Re'	$f' = \frac{\Delta p g d_{cp}}{2AL\rho u^3}$
10	1,75	0,31	3,1	0,1	1,7	0,087	0,84	2,05	482
10	1,75	0,93	3,1	0,3	4,6	0,087	0,84	6,14	145
10	1,75	1,55	3,1	0,5	7,6	0,087	0,84	10,2	86
10	1,75	2,17	3,1	0,7	13,7	0,087	0,84	14,3	79
10	1,75	3,10	3,1	1,0	18,8	0,087	0,84	20,5	53
10	1,75	4,65	3,1	1,5	31,6	0,087	0,84	30,8	39,6
10	1,75	9,30	3,1	3,0	99,5	0,087	0,84	61,4	31,3
10	1,75	33,5	6,7	5,0	197,7	0,06	0,82	102	22,9
10	1,75	46,9	6,7	7,0	338,0	0,06	0,82	143	20,0
5	1,75	0,31	3,1	0,1	0,81	0,09	0,84	2,05	459
5	1,75	2,17	3,1	0,7	6,8	0,09	0,84	14,3	78,5
5	1,75	4,65	3,1	1,5	16,2	0,09	0,84	30,8	40,7
10	2,25	0,67	6,7	0,1	0,93	0,077	0,88	2,64	323
10	2,25	2,01	6,7	0,3	3,46	0,077	0,88	7,9	133,5
10	2,25	3,35	6,7	0,5	5,38	0,077	0,88	13,2	53,2
10	2,25	4,69	6,7	0,7	7,5	0,077	0,88	18,5	53,2
10	2,25	6,70	6,7	1,0	13,8	0,077	0,88	26,4	48,0
10	3,0	0,67	6,7	0,1	0,58	0,1	0,82	3,5	288
10	3,0	2,01	6,7	0,3	1,9	0,1	0,82	10,5	105

Примечание. Δp — среднее из ряда определений; $\rho = 1,3 \text{ кг/м}^3$;
 $g = 9,81 \text{ м/сек}$; $\mu = 1,85 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м сек}$.

Наиболее удобно сравнить опытный материал с указанными выше соотношениями, нанося опытно полученные данные по «приведенному коэффициенту трения» против «приведенного числа Рейнольдса».

На рис. 1 приведены наши данные. Совпадение в ламинарной области хорошее; естественно, что в переходной области данные отклоняются от предельных кривых, отвечая непрерывному переходу; в турбулентной области совпадение снова удовлетворительное.

Таким образом можно рекомендовать приведенный здесь рис. 1 и формулы (4) и (5) для практических расчетов сопротивления слоя активного угля.

Остановимся на имеющихся в литературе двух эмпирических и полуэмпирических соотношениях⁵:

$$\Delta p = k_2 \frac{Lu}{d}; \quad (6)$$

$$\Delta p = k_2 \frac{Lu}{d^2}, \quad (7)$$

с которыми сравнивается опытный материал.

При этом оказывается, что часть опытных данных лучше отвечает формуле (6), часть — формуле (7). Это обстоятельство объясняется автором различием в способах набивки трубок.

Между тем ясно, что формула (6) в отношении зависимости от диаметра зерна, грубо говоря, отвечает турбулентной области и ею действительно лучше описываются опыты, сделанные при больших скоростях. В отношении зависимости от скорости фор-

мула (6), напротив, отвечает ламинарной области; таким образом формула неверна.

Формула (7) является формулой Пуазейля, которая решена относительно Δp . Она описывает с точностью до постоянной сопротивление в ламинарной области, т. е. ею можно пользоваться лишь при $Re' < 30$.

Выводы

1. Показана применимость соотношения для сопротивления току газа зернистыми телами для активного угля.

2. Дана критика имеющихся формул для сопротивления слоя активного угля.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность А. А. Жуховицкому за ряд советов.

Поступило в редакцию
14 июля 1933 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas U. Chilton a. Allan Colburn, Ind. Eng. Chem., 23, 913, 1931.
2. Leo Friend a. W. E. Lolo, Ind. Eng. Chem., 31, 665, 1939.
3. Мак Адамс, Теплопередача, ОНТИ, 1936.
4. Ригназ, Bur. Mines Bull., 307, 1929.
5. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.

ПИСЬМО В РЕДАКЦИЮ

В XIII томе, вып. 2 Вашего журнала опубликовано сообщение Г. П. Лучинского «Новый метод поглощения аэрозолей и газов жидкостями», направленное к Вам нашим Институтом 14/IX 1938 г., а не 28/VII, как указано Лучинским. Автор статьи, заведывавший в то время Физико-химическим отделом нашего Института, преднамеренно указал самым недобросовестным образом отдельные места статьи.

Поэтому просим в ближайшем номере Вашего журнала опубликовать следующие замечания с нашей стороны к указанной статье:

1. Принципы поглощения туманов серной кислоты и конструкции поглотителя разработаны не Г. П. Лучинским, а научными сотрудниками Физико-химического отдела нашего Института М. В. Алексеевой и Б. Е. Андроновым.

2. Способ очистки воздуха от аэрозолей разработан К. А. Юдиным, а не совместно с Лучинским.

3. Утверждения Лучинского о пригодности прибора для полного поглощения окиси и двуокиси азота лишены оснований.

Пом. директора по научной части
Всесоюзного и.-и. института охраны труда: *Мешков*
Зав. Физ.-хим. отделом: *Гурвиц*

8 сентября 1939 г.

Технические редакторы *Ал. Сокольский* и *О. Подобедова*

Сдано в набор 25/XI 1939 г.

Подписано к печати 31/XII 1939 г.

Уполномоченный Главлита РСФСР № А-21411, АНИ № 1852. Тираж 2600 экз.

Формат 70 × 108 1/16. 10 1/4 печ. л. В 1 печ. л. 70 т. зн. Зак. № 1501

18-я типография треста «Полиграфкинг», Москва, Шубинский пер., 10

25

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРОДОЛЖАЕТСЯ ПОДПИСКА на 1939 год

НА

Химический реферативный журнал

Журнал освещает все области теоретической и прикладной химии и служит основным справочно-библиографическим изданием

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА:

на год — за 12 номеров — 84 рубля,
на 6 мес. — за 6 номеров — 42 рубля.
Цена за 1 номер — 7 рублей.

ПОДПИСКУ И ДЕНЬГИ НАПРАВЛЯТЬ:

МОСКВА 9. Проезд Художественного театра, 2, Издательство Академии Наук СССР, Отдел распространения научных изданий.

ЛЕНИНГРАД, проспект Володарского, д. 53а, Издательство Академии Наук СССР, Ленинградское отделение. Отдел распространения.

КИЕВ, улица Свердлова, 15, Подписной пункт — Издательство Академии Наук.

ХАРЬКОВ 3. Почтовый ящик 318. Улица Свободной Академии, 7, подписной пункт — Издательство Академии Наук.

СВЕРДЛОВСК, Центр, почтовый ящик 104, Отдел распространения научных изданий Академии Наук СССР.

ОДЕССА, улица 10-летия Красной Армии, 28, подписной пункт — Издательство Академии Наук.

РОСТОВ и/ДОНУ, улица Энгельса, 68, подписной пункт — Издательство Академии Наук.

МИНСК, Советская, 57, подписной пункт — Издательство Академии Наук СССР.

ВОРОНЕЖ, улица Таранченко, 74, кв. 26, подписной пункт — Издательство Академии Наук.

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ТАКЖЕ:

1. Доверенными Издательства Академии Наук СССР, имеющими специальные удостоверения.
2. Во всех отделениях Союзпечати, Техперпериодикой ГОНТИ и Когизом РСФСР.
3. Письмоносцами и повсеместно на почте.

При переводе по почте обязательно указывать на корешке переводного бланка точный адрес подписчика, номер почтового отделения и что деньги переводятся за Химический реферативный журнал.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Н. И. Кобозев, Теория образования каталитически активных ансамблей на поверхностях. I	1
Н. И. Кобозев и Л. Л. Клячко-Гурвич, Теория образования каталитически активных ансамблей на поверхностях. II	27
С. С. Васильев, коагулирующее действие алкоholes на растворы белков и правило Траубе	42
Н. И. Некрасов, А. В. Бондаренко и П. М. Мальцева, Разложение нитридов железа бомбардировкой медленными электронами	56
Л. К. Лепинь и А. В. Бромберг, Коагуляция гидрофобных зольных смесей электролитов. I. Коагуляция отрицательного золь AgI смесью солей калия и многовалентных металлов	71
Л. К. Лепинь и А. В. Бромберг, Коагуляция гидрофобных зольных смесей электролитов. II. Новый метод оценки антагонизма ионов при коагуляции	82
К. Ф. Жигач и П. А. Ребиндер, Поверхностная активность гидрофильных коллоидов	94
И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Растворы газ — пар при высоких давлениях	106
Н. Д. Литвинов, К вопросу о давлении насыщенного пара двух летучих жидкостей, смешивающихся в любых отношениях	119
В. В. Тарасов и Б. П. Беринг, К теории металлического состояния	124
В. М. Кравченко, Тройная система бензол — толуол — нафталин	133

Предварительные сообщения и дискуссия

П. Ф. Похил, Новый метод определения скорости диффузии (подвижности) молекул поверхностно-активных веществ на границе раздела твердое тело/газ	146
С. Карпачев, О работе С. Плетенева и В. Розова «Катодная поляризация при электролизе расплавов»	147
С. Плетенев, Ответ на замечания С. Карпачева	148