

Гидростатические микровесы и их применение для изучения кинетики гетерогенных процессов

(Отдел физико-химии дисперсных систем КЭИН Академии наук СССР)

Гидростатические весы принадлежат к числу распространенных и необходимых в заводской лаборатории приборов. Однако даже наиболее совершенные типы таких весов, и в частности принятые в наших лабораториях весы Мора-Вестфала, дают лишь весьма ограниченные возможности для использования. Основным недостатком весов Мора является невозможность их применения для контроля плотности и других величин, изменяющихся во времени при различных процессах. Многочисленные попытки использовать гидростатические весы для подобных целей, например, для исследования скоростей растворения кристаллических тел (соли, металлы), скоростей осаждения суспензий и разрушения эмульсий, не привели к удовлетворительным результатам. Между тем условия непрерывности производственного процесса ставят перед лабораториями задачу разработки быстрых и точных методов исследования кинетики различных процессов, протекающих в жидкой фазе.

В одном из предыдущих номеров журнала (1) нами описана конструкция седиментометра (прибора для определения степени и характера дисперсности суспензий), основанного на определении изменения деформации упругой кварцевой или стеклянной нити под влиянием изменения веса подвешенного к ней груза, помещенного в жидкость.

Применение такого рода микровесов оказалось весьма плодотворным и в других отношениях и в особенности при изучении кинетики разнообразных гетерогенных процессов в жидкой фазе. Настоящий очерк посвящен описанию вновь разработанных нами методик, основанных на использовании стеклянных гидростатических микровесов.

Варбург в 1886 г. впервые обратил внимание на возможность использования упругих свойств стеклянного стержня для постройки весов. В своей работе совместно с Имори он описывает (2) рычажные стеклянные весы, примененные им для исследования поглощения водяных паров стеклом и другими телами. Позднее ряд авторов модифицировал для изучения кинетики адсорбции газов и паров и других процессов в газовой фазе (3). В начале XX века пользовались известностью, например, весы Сальвиони, использованные Гизеном (4) для исследования удельных весов газов, изучения кинетики адсорбции и т. д.

Большое значение при изучении адсорбции приобрели весы Мак-Бэна, представляющие собой кварцевую пружинку, степень

растяжения которой изменяется в зависимости от нагрузки. Весы Мак-Бэна дают чрезвычайно высокую чувствительность 10^{-9} г, что, однако, далеко не всегда может быть использовано. В СССР весами, устроенными на подобном принципе, пользовался Предводителев (5). Многие советские авторы использовали кроме этого для различных целей весы Мак-Бэна.

Гидростатические микровесы, применяемые нами (рис. 1), представляют собой в своей простейшей форме кварцевый или стеклянный шпиг, оттянутый от трубки (или палочки) диаметром 5–6 мм. Длина тонкой части шпига около 20 см. Толстый конец шпига 1 прочно закрепляется на устойчивом штативе или консоли. Тонкий конец капилляра, имеющего диаметр около 0,2–0,4 мм, оканчивается крючком, на котором подвешивается на тонкой платиновой нити диаметром около 0,02 мм груз, помещаемый в сосуд с жидкостью. При исследовании зеренных продуктов удобно применять стеклянный сосудик 2 (лодочку), снабженный ушками для подвешивания. В нужных случаях дно лодочки имеет не-

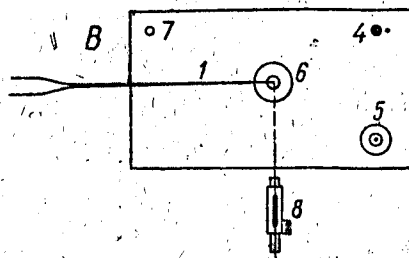
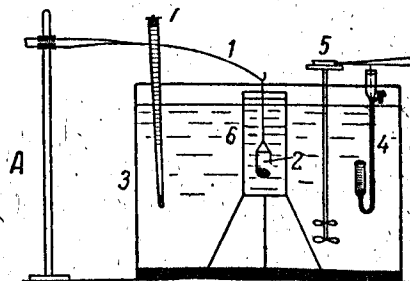


Рис. 1. Схема установки А и план В гидростатических микровесов: 1 — стеклянный шпиг, 2 — лодочка, 3 — термостат, 4 — терморегулятор, 5 — мешалка, 6 — сосуд для определений, 7 — термометр, 8 — отсчетный микроскоп

сколько отверстий, облегчающих циркуляцию жидкости.

Для определения удельного веса жидкости и исследования кинетики процессов, сопровождающихся изменением удельного веса жидкости, вместо лодочки применяется полый стеклянный поплавок овальной или цилиндрической формы в зависимости от разрешаемой задачи.

Под влиянием тяжести груза шпигцы испытывает деформацию, величину которой можно фиксировать с помощью отсчетной трубы, которая фокусируется на конец стеклянного крючка шпигца. Изменение веса груза, наблюдаемое во время процесса, можно весьма точно фиксировать по делениям окулярмикрометра отсчетной трубы. Обычные образцы катетометров дают возможность отсчитать перемещение груза на 0,1 мм, что соответствует (при приведенных длине и толщине нити) четвертому знаку, более же точные приборы или специально приспособленный для этой цели микроскоп отсчитывают перемещения в 0,001 мм, т. е. дают точность навески в 5 и 6 эвек.

Отсутствие в лаборатории катетометра может быть компенсировано устройством приспособления для отсчета с помощью зеркала; прикрепленного к тонкому концу шпигца и освещаемого сбоку лампой. В этом случае отсчет производится по шкале, обычно применяемой при работе с зеркальным гальванометром (рис. 2). Чувствительность прибора при таком устройстве будет определяться расстоянием зеркала 3 от шкалы 5. Однако не следует увлекаться чрезмерно большими расстояниями, так как это вызывает изменение равноценности делений шкалы на различных ее участках.

Можно также использовать следующее приспособление. К концу шпигца пшенином прикрепляется тонкая соломинка 2 или стеклянный капилляр соответствующей длины (рис. 3). В то время как конец шпигца под влиянием изменения веса груза переместится на некоторое расстояние вверх или вниз, второй конец соломинки соответственно переместится по дуге, длина которой будет пропорциональна длине соломинки. Отсчет небольших перемещений производится по шкале 3, сделанной, например, из полоски миллиметровой бумаги. Точ-

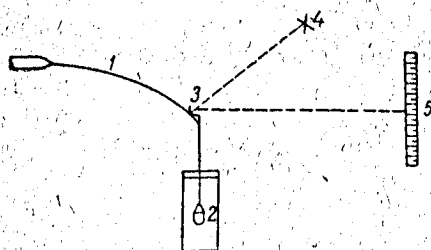


Рис. 2. Схема установки с зеркалом: 1 — стеклянный шпигец, 2 — лодочка, 3 — зеркальце, 4 — источник света, 5 — шкала

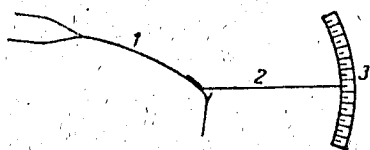


Рис. 3. Устройство с тонким капилляром и дуговой шкалой: 1 — стеклянный шпигец, 2 — прикрепленная к шпигцу соломинка, 3 — дуговая шкала

ность отсчета будет определяться длиной соломинки и в первом приближении пропорциональна ей.

Как видно из описания и рисунков, устройство подобного прибора не встречает никаких затруднений в любой лаборатории. Остается отметить лишь, что в зависимости от поставленной задачи необходимо выбрать ту или иную толщину стеклянного шпигца (нити). Обращение с тонким шпигцем гораздо сложнее чем с более толстым, между тем во многих случаях нет необходимости применять слишком тонкий прибор. При этом, однако, не надо забывать, что чувствительность весов определяется толщиной нити. Кварцевая нить предпочтительнее стеклянной, так как ее упругость почти не зависит от температурных колебаний. Во всяком случае при постоянной температуре в узких пределах деформация кварцевой, как и стеклянной нити, вполне подчиняется закону Гука, т. е. величина деформации нити пропорциональна нагрузке. Заметим, что прочность нити значительно повышается после ее отжига, т. е. после длительного нагревания ниже температуры плавления стекла.

Определение удельного веса жидкостей

Для определения удельного веса жидкостей применяются поплавки постоянного объема; большая точность достигается с поплавком большего объема.

Как известно, потеря веса поплавка в жидкости равна весу вытесненной жидкости, т. е.:

$$P_B - P_{жс} = V d_{жс} \quad (1)$$

где P_B — вес поплавка в воздухе;

$P_{жс}$ — вес поплавка в жидкости;

V — объем поплавка и

$d_{жс}$ — удельный вес жидкости.

При сравнительных измерениях удельных весов различных жидкостей при одном и том же поплавке:

$$\frac{P_B - P_{жс}}{P_B - P'_{жс}} = \frac{d}{d'} \quad (2)$$

т. е. потери в весе поплавка в различных жидкостях относятся друг к другу как, удельные веса жидкостей.

При массовых определениях удельных весов или концентраций различных веществ в жидкостях удобно вначале проградировать шкалу, выразив ее деления в значениях удельных весов или, например, в гра-

дусах Боле. Такую градуировку можно осуществить, взвесив поплавков в двух жидкостях с точно известными при данной температуре удельными весами.

Так как коэффициент расширения стекла очень мал, то при определениях удельного веса таким методом в большинстве случаев можно пренебречь поправкой на изменение объема груза при незначительных изменениях температуры. Также почти всегда можно пренебречь поправкой на изменение величины погружения платиновой проволоки, на которой подвешен груз. Объем кусочка проволоки с длиной в 1 см и диаметром 0,02 мм равен:

$$\pi r^2 h = 0,00000314 \text{ см}^3,$$

и потеря в весе ее при погружении в жидкость равна этой же величине, выраженной в граммах.

Применение описанной методики в особенности целесообразно в случае необходимости непрерывного контроля плотности жидкости. Многие процессы (растворение, кристаллизация, абсорбция, седиментация, адсорбция, диффузия и пр.) сопровождаются, как известно, относительным изменением составных частей жидкой фазы. Далеко не всегда удается с помощью обычного ареометра определить парциальное количество данного компонента. Часто приходится прибегать к анализу или пользоваться принципиально иными методами исследования. Микровесы дают возможность фиксировать весьма малые изменения плотностей и, следовательно, концентраций растворенных веществ.

Практически в заводских условиях измерения приходится производить в отдельных пробах исследуемого раствора, отбираемых во время процесса. Часто, однако, можно вести исследование в отдельном сосуде, через который непрерывно протекает жидкость, плотность которой определяется в нужные моменты времени. Ниже описано приспособление, позволяющее пользоваться весами в этом случае.

В лабораторных условиях исследования, когда процесс ведется в небольшом сосуде, поплавков помещается непосредственно в этот сосуд и отсчеты производятся в течение всего времени протекания процесса с соблюдением элементарных предосторожностей (постоянство температуры, спокойное состояние жидкости, отсутствие прилипания к поплавку и проволоке пузырьков воздуха).

Исследование кинетики растворения

Во многих случаях возникает необходимость определять не только величину растворимости различных веществ в жидкостях, но и скорость растворения в зависимости от различных факторов: температуры, концентрации растворенных веществ, добавок посторонних веществ и т. д.

В качестве примера укажем на исследо-

вание коррозии различных материалов в растворах кислот, щелочей, солей и пр. Подобные исследования, проводимые обычными методами, крайне громоздки и требуют много времени и сил. С помощью гидростатических весов, наоборот, легко проследить процесс растворения в данной жидкости, не прерывая самого процесса.

Исследуемое вещество помещается в лодочку, дно которой имеет несколько небольших отверстий. Лодочка подвешивается в сосуде с жидкостью, поставленном в термостат. Если растворение ведется в спокойной жидкости, то необходимо брать большие объемы жидкости и маленькие навески растворяющегося вещества. В наших опытах по скорости растворения солей в воде применялся двухлитровый стакан и навеска соли не превышала 0,5 г. При этом изменения плотности и температуры жидкости вследствие растворения соли оказывались настолько незначительными, что ими можно было вполне пренебречь.

Если уравнение (1) переписать в виде:

$$P_{\text{жс}} = P_B - V \cdot d_{\text{жс}},$$

то очевидно, что в результате растворения твердого тела одновременно изменяются две величины: P_B и V , т. е. вес вещества и его объем. Так как обе величины пропорциональны друг другу, то их изменение идет параллельно.

Результаты отсчетов изменения положения поплавка во времени наносятся на график, по которому можно определить количество еще нерастворившегося вещества в любой момент процесса. На рис. 4 приведены полученные нами кривые для скорости растворения хлористого бария и алюминиевых квасцов. В некоторых случаях в начальной части кривой получается максимум, как это видно из графика (для квасцов); этот максимум соответствует происходящему вначале процессу омыливания (сольватации) поверхности твердого тела, введенного в соприкосновение с жидкостью.

При исследовании скорости растворения в проточной жидкости принцип измерения остается тем же самым. Жидкость подво-

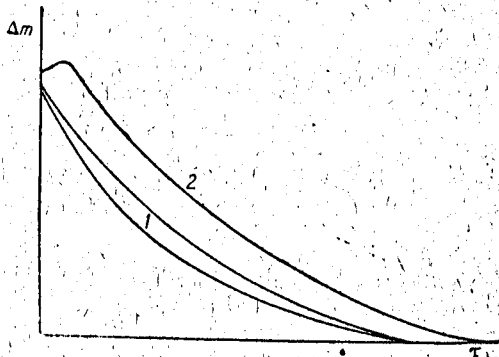


Рис. 4. Кривые скорости растворения при различных условиях: 1 — хлористого бария и 2 — алюминиевых квасцов.

дится в сосуд по трубке с необходимой скоростью и уходит через сифон с такой же скоростью. Весы в этом случае необходимо арретировать с помощью простого приспособления, состоящего из деревянной палочки, помещаемой под конец шпигца около крючка. Перед отсчетом прекращается ток жидкости в сосуде и весы освобождаются.

Микровесы удобно применять также и при изучении кинетики абсорбции газов в жидкостях (по изменению плотности жидкости). Для измерений этого рода применяется стеклянный поплавоч (см. выше). Исследуемый газ пропускают через жидкость, в которой помещен поплавок, при арретированных весах. В нужный момент ток газа прекращается и производится отсчет.

Кинетика пропитки пористых тел

Изучение кинетики пропитки пористых тел имеет огромное значение для почвоведения, силикатной промышленности, флотации, химии моющих средств и ряда других областей техники. В последнее время, в особенности в связи с интересом, созданным вокруг разрабатываемой П. А. Ребиндером и его сотрудниками (6) проблемы понижения твердости горных пород и металлов, вопрос изучения кинетики пропитки (проникновения жидкости в тончайшие, так называемые, смекаловские, трещины) приобретает исключительное значение. Ниже описываются две новых методики, основанные на применении предлагаемого прибора:

- а) определение характера пористости пористых тел и
- б) изучение кинетики пропитки горных пород и минералов.

Определение характера пористости

При погружении пористого тела в жидкость часто наблюдается отделение пузырьков воздуха, ранее заполнявшего поры. Если количество воздуха, содержавшегося в порах, незначительно и скорость вытеснения его невелика, то он целиком поглощается пропитывающей тело жидкостью. В случае грубопористых тел всегда наблюдается более или менее интенсивное отделение воздуха.

Изучая кинетику вытеснения воздуха жидкостью из пористого тела, нетрудно заметить, что количество пузырьков уменьшается с течением времени. Это происходит вследствие того, что скорость проникновения жидкости в поры зависит от размеров пор. В начале процесса пропитки жидкость проникает в поры всех размеров. Однако скорость проникновения будет максимальной в порах с максимальными размерами, поэтому они и окажутся заполненными жидкостью в кратчайший срок. В дальнейшем скорость пропитки будет уменьшаться по мере заполнения все мень-

ших и меньших пор и в конце процесса, когда незаполненными останутся лишь мельчайшие поры, скорость пропитки будет ничтожной.

Скорость пропитки в данный момент времени пропорциональна квадрату радиуса пропитываемых пор. На этом основании можно построить методику определения и расчета характера пористости данного тела, если принять, что все поры имеют круглое сечение.

Практически целесообразнее наблюдать вытеснение из пор не воздуха, а той жидкости, которой предварительно данное тело насыщено. В этом случае скорость вытеснения будет зависеть от свойств обеих жидкостей, в частности от их плотностей, коэффициентов вязкости, поверхностного натяжения и пр. Для данного пористого тела скорость вытеснения жидкости другой жидкостью пропорциональна сечению пор:

$$V = k' \pi r^2 = k r^2, \quad (3)$$

где $k = k' \pi$ — константа, объединяющая все характерные для данного случая величины и определяемая эмпирически.

Кривая вытеснения жидкости из поровой жидкостью по своему виду и физическому значению аналогична кривой седиментации полидисперсной суспензии, почему мы вправе на основании ее построить кривую распределения пористости и определить удельную поверхность данного тела*.

С помощью данной методики невозможно характеризовать ультрапористость и истинную величину удельной поверхности. Определяемые с помощью вытеснения жидкости радиусы пор являются «эффективными» и учитываются лишь поры, доступные для молекул вытесняющей жидкости.

Применение весов для изучения пропитки минералов и горных пород

В случае пропитки минералов и горных пород, имеющих трещиноватое строение, возникают некоторые осложнения, влияющие на процесс пропитки. Эти особенности сводятся к следующему.

Прежде всего, поры минералов являются глухими, что затрудняет капиллярное проникновение жидкости, в том случае, когда порода совершенно непроницаема для воздуха.

Кроме того, здесь может иметь место капиллярная перегонка под влиянием разности в упругостях пара жидкости в порах, обладающих различным сечением по длине. Такая перегонка, согласно уравнению Томсона-Кельвина, может привести к заполнению трещиноватых пор жидкостью.

Явления адсорбции и прилипания жидкости к стенкам трещин, скорость и величина которых в каждом отдельном случае зависит от ряда факторов, вносимых при-

* Указанные краткие рассуждения имеют смысл лишь в том случае, когда обе жидкости одинаково смачивают твердое тело, исследуемое с точки зрения пористости.

дой взаимодействующих тел и внешними условиями, также будет оказывать влияние на кинетику пропитки.

Как это выяснилось в последнее время, большую роль играет в данном случае новый фактор, совершенно изменяющий картину пропитки кусочков горных пород. Из цитированных выше работ П. А. Ребиндера становится весьма вероятным, что пропитывающая твердое тело жидкость не только заполняет объем трещин, но оказывает давление на стенки трещин, расклинивая их. Это расклинивающее действие, найденное в прямых опытах Б. В. Дерягина (7), оказывается в большой степени зависящим от небольших (0,5—1%) добавок к жидкости электролитов и других веществ. Изучаемая П. А. Ребиндером и сотрудниками проблема понижения твердости горных пород и металлов находится в самой тесной связи с этим эффектом, улучшающим условия диспергирования горных пород (бурение, обработка и пр.).

Измерение пористости горных пород обычными методами (пикнометр и др.) не дает возможности учесть все эти факторы и, в частности, влияние расклинивающего действия различных добавок к пропитывающей жидкости. Для подбора рецептуры «попизителей твердости» необходимо исследование кинетики пропитки горных пород. Такого рода исследования, проводившиеся до сих пор обычным весовым методом, давали недостаточно точные цифры и поэтому суждались в усомнении.

Описываемые микровесы позволяют исследовать кинетику пропитки без риска ошибок. Методика таких исследований крайне несложна. Подлежащее пропитке вещество (минерал, керамика, уголь и др.) измельчается до размеров 2—3 мм и затем просеиванием освобождается от частиц иных размеров и порошка. После высушивания навеска продукта (в наших опытах — всегда 0,5 г) помещается в лодочку с отверстиями на дне, которая опускается в исследуемую жидкость, будучи подвешена на платиновой проволоке к весам. Одновременно с отметкой начальной точки положения весов пускается в ход секундомер, и дальнейшие отсчеты производятся в моменты времени, соответствующие перемещению конца шпигца на одну или несколько целых делений отсчетной трубы. Полученный результат наносится на график для сравнения с иными данными.

Кинетика пропитки порошков

Для исследования скорости пропитки порошка нами применялось приспособление, состоявшее из стеклянной трубки с впаянным в нее маленьким фильтром Шотта и подъемного столика (рис. 5). Исследуемый порошок насыпается в трубку на фильтр Шотта и подвергается утряске легким постукиванием трубки. Трубка снабжена двумя штрихами, первый несколько выше фильтра Шотта, второй в верхней части трубки. Данная навеска порошка (в сравни-

тельных опытах всегда одна и та же) подвергается утряске до верхней черты так, чтобы порошок всегда занимал один и тот же объем. Трубка подвешивается на весах, причем нижняя часть

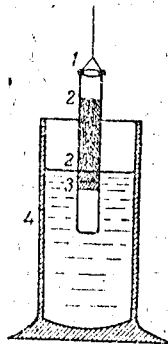


Рис. 5. Прибор для изучения кинетики пропитки порошков: 1 — ушки для подвешивания трубки на весах, 2—2 — риски на трубке, 3 — фильтр Шотта, 4 — сосуд с исследуемой жидкостью.

ее опускается в жидкость. После наводки отсчетной трубы на край шпигца вращают ручку подъемного столика до тех пор, пока уровень жидкости не достигнет нижней черты. Дальнейшее наблюдение скорости пропитки сводится, как и прежде, к отметкам времени изменения веса трубки, соответствующего перемещению конца шпигца на одно деление отсчетной трубы. В процессе измерения необходимо следить за тем, чтобы положение трубки по отношению к поверхности жидкости не изменялось, для чего время от времени вращением ручки подъемного столика поверхность жидкости совмещается с чертой на трубке.

Не касаясь здесь устройства приборов, применявшихся до настоящего времени для изучения пропитки порошков и, в частности, прибора З. В. Волковой (8), укажем, что описанный прибор позволяет изучать кинетику пропитки с большей точностью, поскольку определяется вес поглощенной жидкости, а не пройденный ею путь. В приборе исключены также различные недостатки методического порядка, присущие устройству прибора З. В. Волковой.

Изложенный метод изучения скорости пропитки порошков позволяет определять и краевые углы жидкостей на данном твердом порошке. Если мы представим себе по аналогии с отдельным капилляром, что равновесие, наступившее в результате пропитывания порошка, жидкостью, обусловлено равенством двух сил: 1) капиллярной силы, действующей по периметру всех просветов между зернами угля по сечению трубки, и 2) весу столба жидкости (Vdg), то уравнение равновесия в отдельном капилляре может быть изложено для порошка в виде:

$$P\sigma \cos \theta = Vdg, \quad (1)$$

где V — объем жидкости;
 d — ее удельный вес;
 g — ускорение силы тяжести и
 σ — поверхностное натяжение жидкости.
 Отсюда:

$$\cos \theta = \frac{Vdg}{P\sigma}$$

где P — для одного и того же порошка есть величина постоянная.

Таким образом для данного порошка можно определить относительным методом величины краевых углов различных жидкостей, если, измерив предварительно пропитку предельно смачивающей данной порошок жидкостью ($\cos \theta = 1$), определить P . Помимо указанного способа имеются и другие возможности для определения краевых углов на порошках несколько иным методом, требующим специального рассмотрения.

Метод пропитки порошков с успехом может применяться в самых различных областях промышленности, например для суждения о степени дисперсности порошка, для определения смачивающего действия при исследовании порошкообразных сорбентов и, в особенности, в почвоведении и в силикатной промышленности.

Не входя в рассмотрение других методик исследования кинетики гетерогенных процессов, происходящих в жидкой фазе, укажем лишь, что описанная методика уже нашла себе многочисленные приложения в самых различных областях. Можно упомянуть здесь о применении гидростатических микровесов для исследования степени дисперсности эмульсий, для изучения скорости диффузии молекулярно-дисперсных систем и коллоидов, для изучения адсорбции в

жидкой фазе и для многих других целей.

В заключение принюну глубокую благодарность проф. П. А. Ребиндеру и проф. К. А. Путилову за указания и советы.

Получена 11/II 1937

Литература

1. Н. А. Фигуровский, Заводская лаборатория, 7, 829, 1936.
2. E. Warburg u. T. Ihmori, Wied. Ann., 27, 481, 1886.
3. J. W. McBain, The Sorption of gases and vapours by solids, London, 1932, p. 23 (русский перевод, 1934, стр. 15 и 16).
4. I. Giesen, Ann. der Physik, 4, 10, 830, 1903.
5. A. Predwoditelew u. A. Witt, Z. f. phys. Chemie, 132, 47, 1928.
6. P. A. Rehbinder, Z. f. Physik, 72, 191, 1931; П. А. Ребиндер и Н. А. Калиновская, Журнал физической химии, 5, 332, 1934; P. A. Rehbinder u. N. A. Kalinowskaja, Phys. Z. der Sowjetunion, 4, 365, 1933 и др.
7. B. Derjagin, Acta Physicochimica U. S. S. R., 5, 1, 1936.
8. Z. W. Wolkowa, Koll. Ztschr., 67, 280, 1934.