

В табл. 4 приведены результаты подсчета состава стекла, если последнее обогатилось за счет компонентов шамота. За исходное стекло был взят состав стекла Горьковского завода, к которому добавлялся состав шамотного бруса Гусевского завода в количестве 1,3, или 5% (анализ производили А. А. Кузьмина и Н. И. Островская).

На основании расчетов можно сделать заключение, что при растворении шамота в стекле последнее обогащается главным образом глиноземом, лишь в небольшой степени окисью железа и еще менее двуокисью титана. Содержание кремнезема, так же как и других окислов, заметно уменьшается.

Таким образом шамот, образующий прозрачные камни и свили, дает участки стекла, обогащенные главным образом глиноземом и обедненные кремнеземом.

Следовательно, обнаружение желтого свечения методом люминисценции дает основание полагать, что прозрачный камень или идущая от него свиль — шамотного происхождения.

Стекла с кремнеземными включениями

а) Узорчатая поверхностная свиль на оконном стекле Горьковского завода, описанная М. А. Безбородовым ранее (1), была подвергнута облучению. Свечения не наблюдалось. Из табл. 5, в которой приведены анализы самого стекла и свили, видно, что в последней преобладает кремнезем (анализы исполнены А. А. Кузьминой).

Свечению были подвергнуты полученные с завода им. Ломоносова палочки кварцевого стекла, содержащего 99,90 SiO_2 . Флюоресценции не обнаружено.

Описанные выше наблюдения дают право высказать уверенность в том, что способом фотолюминисцентного анализа можно достаточно убедительно и точно отличать

Таблица 5

Окислы	Процентное содержание в		Разность
	стекле	свили	
SiO_2	71,94	72,49	+0,55
Al_2O_3	0,36	0,32	-0,04
Fe_2O_3	0,10	0,10	0
CaO	8,20	8,10	-0,10
MgO	2,88	2,69	-0,19
Na_2O	15,90	15,68	-0,22
SO_2	0,62	0,62	0
Сумма	100,0	100,0	0

шамотную — глиноземную — свиль от кремнеземной.

По решению Главтехстекло НКТП описанный метод должен быть в кратчайший срок внедрен на главнейших заводах оконного и технического стекла.

Литература

1. М. А. Безбородов, Опыт распознавания свилей Горьковской одномашинной печи. Научно-информационный бюллетень Главтехстекло НКТП № 4, 1938.
2. Н. А. Тудоровская, «Журнал технической физики», V, 1, 153—168, 1935.
3. F. T w y m a n, Notes and diagnosing causes of cords in glass, Journ. Amer. Ceram. Soc. 5, 289—293, 1922.
4. P. G i l a r d, L. D u b r u l, F. J a m a r, et D. C r e s p i n, Verre et silicates industriels. 35, 414, 1937, и The Glass Industry, 3, 99, 1938.

Н. А. Фигуровский

Дисперсионный анализ эмульсий методом седиментации

(Коллоидо-электрохимический институт Академии наук СССР)

В последние годы применение различного рода технических эмульсий приобрело широкие размеры. Достаточно указать на одну лишь область смазывающе-охлаждающих жидкостей при обработке металлов (1), чтобы представить себе, какое огромное значение имеют эмульсии в современной технике. Между тем методы лабораторного физико-химического контроля качества эмульсий до сих пор носят в общем кустарный характер, вследствие чего количественная оценка физико-химических свойств эмульсий часто оказывается невозможной.

Поэтому разработка методики исследования эмульсий и в особенности исследования устойчивости и степени дисперсности приобретает особое значение.

Количественная оценка степени дисперсности эмульсий может быть осуществлена различными путями. Чаще всего применяется микроскоп, снабженный соответствующими измерительными приспособлениями. Однако микроскопический анализ кропотлив и не дает точной картины распределения капелек эмульсии по размерам. Кроме того, к недостаткам микроскопического

метода относятся: 1) искажения размеров капелек во время наблюдения вследствие испарения эмульсии, 2) искажения, вносимые покрывным стеклом и заключающиеся в деформации капелек эмульсии, а также в наблюдающейся в большинстве случаев коалесценции (слипанин). Микроскопический метод не дает прямых данных для суждения об устойчивости эмульсий.

Исследование устойчивости эмульсий обычно производится путем длительного наблюдения за скоростью ее расслоения. При спокойном состоянии эмульсии в градуированном цилиндре или специальном сосуде в верхнем слое наблюдается появление некоторого количества отделившейся эмульгированной фазы. Увеличение толщины слоя отделившегося продукта во времени и может служить характеристикой устойчивости. Таким путем иногда удается найти функцию распределения частиц эмульгированной фазы, однако в большинстве случаев расслоение оказывается неполным (образование сливок) или недостаточно отчетливым и определение толщины слоя отделившегося продукта весьма затруднительно. Неполное расслоение или образование сливок наблюдается всегда в случае устойчивых эмульсий, частички которых не коалесцируют. Именно такого рода эмульсии представляют наибольший технический интерес и являются объектом исследования заводской лаборатории.

Устойчивость эмульсий обусловлена целым рядом факторов, из которых наиболее важными являются абсорбционные и сольватные слои, образованные на поверхности частиц в результате добавки эмульгатора. Наличие таких слоев предохраняет частицы от коалесценции.

В качестве меры устойчивости дисперсной системы П. А. Ребиндер (2) предложил принять величину обратную скорости разрушения системы, т. е. $\frac{1}{V} = L$ — продолжительность разрушения. В случае полной ста-

билизации системы $L \rightarrow L_{\max} = \frac{1}{V_m}$, где V_m — скорость разрушения системы, состоящей только из нормальных первичных частиц с эквивалентным радиусом r_m . В этом случае $\frac{L}{L_{\max}} = \frac{V_m}{V}$ и будет мерой стабилизации системы. При полной стабилизации отношение $\frac{V_m}{V} \rightarrow 1$, обычно же оно меньше 1.

Таким образом устойчивость системы легко выразить как функцию размера агрегированных частиц дисперсной фазы. Картина устойчивости представляется графически в виде кривой распределения частиц по размерам. Это представление вносит в практику исследования эмульсий существенное удобство, позволяя определять их устойчивость с помощью седиментометрического анализа.

Со времени открытия Оденом (3) метода

нахождения функции распределения суспензий по кривым оседания было сделано немало попыток построить прибор для седиментометрического анализа эмульсий. Несмотря, однако, на внешнее сходство между суспензиями и эмульсиями, не удалось достигнуть того многообразия аппаратуры, которое имеет место для седиментометрического анализа суспензий. Причинами этого являются, с одной стороны, невозможность использования при работе с эмульсиями ряда принципов построения приборов, применяемых для седиментометрического анализа суспензий, и с другой стороны — некоторые характерные особенности эмульсий. В настоящее время известны следующие принципы построения приборов для седиментометрического анализа суспензий: 1) приборы, основанные на отборе проб седиментирующей суспензии с различной глубины (приборы Аттенберга, Кюна и др.); 2) приборы, основанные на отборе и исследовании осадков (цилиндры для отмучивания, прибор Шлезинга и др.); 3) устройства типа аппарата Шене, основанные на вымывании потоком жидкости определенных фракций суспензий; 4) аппараты, построенные на принципе гидростатического взвешивания осадков (весы Одена); 5) приборы, построенные на принципе Вигнера (изменение разности гидростатического давления суспензии и дисперсионной среды в процессе оседания суспензии), и, наконец, 6) оптические методы (фотоэлектрические и другие устройства).

Легко видеть, что из этого перечня пригодными для эмульсий оказываются лишь 1, 2 и 5-я группы приборов и то с известными оговорками. Что касается весового метода, то он до сих пор не использован для работы с эмульсиями. Между тем именно весовой метод был бы в данном случае наиболее удобным вследствие вышеупомянутых трудностей при определении толщины слоя масла, отделившегося при разрушении эмульсий.

Не останавливаясь на описании простейших приспособлений для дисперсионного анализа эмульсий, укажем лишь на приборы, основанные на принципе Вигнера. Простейшим из них является «отстаиватель» (Aufrahmer) Гана (4), изображенный на рис. 1. Принцип его работы заключается в следующем: в широкую трубку наливаются эмульсий, в узкую — дисперсионная среда. Так как между удельными весами той и другой существует некоторая разница, то уровни менисков жидкости в обеих трубках будут различными. По мере расслоения эмульсии, т. е. образования в верхней части широкой трубки слоя масла, разность плотностей будет возрастать (в противоположность обыкновенному седиментометру для суспензий) и достигнет максимума при полном расслоении эмульсии. Фиксация изменения положения мениска в узкой (отсчетной) трубке во времени и дает кривую скорости расслоения $V = f(t)$, которая позволяет рассчитать



Рис. 1. Отстаиватель по Гану

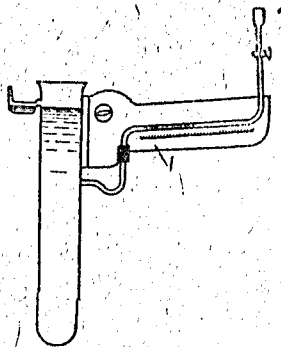


Рис. 2. Прибор Кремера и Стамма. 1 — передвигаемая часть

функцию распределения частиц эмульгированной фазы. Размеры частиц вычисляются при этом обычным путем по уравнению Стокса, причем за высоту отстаивания принимается расстояние от мениска эмульсии до спая с отсчетной трубкой.

Одной из особенностей эмульсий в сравнении с суспензиями является незначительная разность в удельных весах дисперсной фазы и дисперсионной среды. Вследствие этого разность уровней в трубках прибора Гана очень невелика, так что ее точное определение часто оказывается затруднительным. Поэтому чувствительность прибора оказывается весьма малой. Гофман, критически рассмотревший недавно различные методы седиментометрического анализа суспензий (5), несмотря на свое благоприятное отношение к принципу Вигнера, принужден признать, что... «Вигнеровская аппаратура работает менее точно, чем оденовские весы. Если удельный вес в трубке для оседания изменяется на 1%, то изменение разности высот при длине трубки в 100 см. будет равно 1 см. В оденовских весах увеличение веса чашечки при ее сечении в 1 см² и глубине погружения в 100 см составляет в этих условиях около 1000 мг. Отсюда ясно преимущество в чувствительности оденовских весов». Вследствие низкой чувствительности прибор Гана не приобрел почти никакого распространения при исследовании эмульсий.

Несколько точнее работает другой прибор, построенный на этом же принципе, а именно прибор Кремера и Стамма (6). Его устройство ясно из рис. 2. Отсчетная трубка поставлена здесь выше, чем в приборе Гана, кроме того, она имеет наклон, при желании изменяемый с помощью регулировочного винта. Таким образом точность отсчета здесь соответственно увеличивается. Однако и этот прибор (хотя и в меньшей степени) обладает тем же недостат-

ком, что и прибор Гана. Необходимо отметить также некоторую трудность работы с этим прибором, заключающуюся в необходимости брать точно отмеренные объемные эмульсии, так как малейший избыток или недостаток влечет за собой переход части эмульсии в отсчетную трубку. В сущности этими двумя приборами и исчерпывается вся аппаратура, применяемая в настоящее время для седиментометрического анализа эмульсий, если не считать простейших устройств с отбором проб пипетками (пипеточный метод) и приспособлений для отстаивания эмульсий.

Мы поставили своей задачей построение для этой цели удобного седиментометра. После соответствующих поисков нужной методики мы остановились на принципе весов Одена. Решение задачи оказалось неожиданно простым. Действительно, если заменить чашечку весов Одена колпачком (колоколом), подвешенным в эмульсии на некотором расстоянии от дна цилиндра, то кинетика расслоения эмульсии может быть наблюдаема обычным путем, с той только разницей по сравнению с суспензиями, что здесь происходит не увеличение веса чашечки, а уменьшение под влиянием воздействия частиц всплывающей фазы. Однако пользование весами Одена потребовало бы в этом случае коренной перестройки их автоматического устройства, что усложняло задачу.

Необходимо заметить, что автоматизация работы весов Свен-Одена и подобных им приборов (7) вовсе не является, как многие думают, только усовершенствованием принципа гидростатического взвешивания осадков седиментирующей суспензии. Она вызвана в первую очередь необходимостью создания таких условий опыта, при которых устранялись бы грубые ошибки, происходящие вследствие колебаний чашки весов при уравнивании гири. Даже при крайнем уменьшении амплитуды колебаний весов невозможно осуществить изменение нагрузки весов без толчков, вызывающих нарушение спокойного оседания частиц. Если еще само по себе изменение высоты оседания можно учесть (8), то совершенно невозможно пренебречь возникновением потоков суспензии вследствие колебания чашечки (изменение направления и скорости оседающих частиц). Автоматизация работы весов в значительной мере устраняет этот недостаток.

Иначе стоит вопрос в случае применения для целей седиментометрического анализа саморегулирующихся гидростатических весов (9). Хотя перемещение чашечки в процессе седиментации происходит и здесь, оно весьма незначительно и идет крайне медленно, так что изменением высоты оседания, обусловленным этим перемещением, почти всегда можно пренебречь. (При малых концентрациях суспензий и эмульсий перемещение не превышает 1—2 мм). Существенно, что перемещение чашечки здесь идет в одном направлении. Таким

образом автоматизация работы весов здесь не обязательна.

Построенный нами для дисперсионного анализа эмульсий прибор в основном имеет то же устройство, что и ранее описанный прибор для суспензий (8, 9). Прибор состоит из кварцевого или стеклянного коромысла (шпица) или зигзагообразной пружины, деформация которых с изменением нагрузки используется для гидростатического взвешивания (рис. 3 и 4). Толщина шпица или пружинки выбирается так, чтобы прогиб в начале опыта был приблизительно равен 1 см. Колпачок, подвешиваемый на проволоке к концу шпица, может иметь различный диаметр. Очевидно, что чувствительность прибора будет определяться не только толщиной шпица, но и размерами колпачка, а также ценой деления отсчетного микроскопа. Соединение колпачка с проволокой может быть жестким (при небольшой высоте колпачка). Лучше, однако, применять тонкую металлическую нить или же делать петлю на проволоке для того, чтобы при погружении колпачка в эмульсию можно было выгнать из-под него воздух. При применении нити вес колпачка выбирается так, чтобы нить оставалась во время анализа в натянутом положении. Высота колпачка выбирается в зависимости от концентрации эмульсии. Мы применяли колпачок высотой в 2 см.

Опыт ведется следующим образом: в стакан наливается взболтанная эмульсия, в которой подвешивается колпачок на некотором расстоянии от дна стакана. Необходимо следить, чтобы под колпачок не попадали пузырьки воздуха, наличие которых ведет к неправильному определению высоты отстаивания, входящей в формулу для определения радиусов шариков эмульсии. Тотчас же после подвешивания колпачка фиксируется начальный прогиб коромысла (с помощью отсчетного микроскопа или катетометра) и одновременно отмечается время начала опыта. В дальнейшем отмечается время, соответствующее пере-

мещению конца коромысла весов на одно или несколько делений шкалы отсчетного приспособления.

Расчет радиусов частиц производится по уравнению:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(D-d)g}} \cdot \sqrt{\frac{H + \Delta H}{\tau}},$$

где η — вязкость дисперсионной среды; D и d — удельные веса дисперсионной фазы и дисперсионной среды; $H + \Delta H$ — высота отстаивания, т. е. расстояние от дна сосуда до плоскости колпачка.

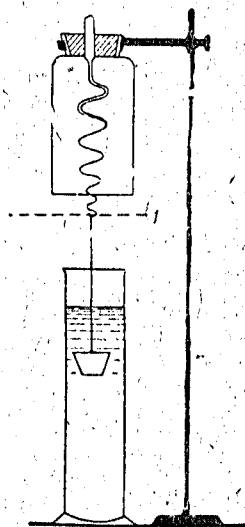


Рис. 4. Пружинные седиментометрические весы для эмульсий. 1 — ось микроскопа

Седиментометрические расчеты можно применять только к несильно концентрированным эмульсиям не более чем с 5–10% эмульгированной фазы.

При работе с эмульсиями, содержащими свыше 3% эмульгированной фазы, в процессе отстаивания внутри колпачка образуется слой «сливок», несколько изменяющий расчетную высоту расслоения эмульсии. Хотя ошибка, вносимая этим слоем, и незначительна, лучше пользоваться вместо цилиндрического колпачка колпачком особой конусообразной формы, резко уменьшающим возможность подобной ошибки (рис. 5).

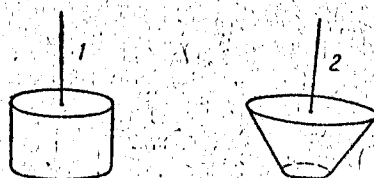


Рис. 5. Цилиндрический колокол, 1 — для эмульсий с малыми концентрациями эмульгированной фазы; 2 — конусообразный колокол для эмульсий с концентрациями свыше 3% эмульгированной фазы

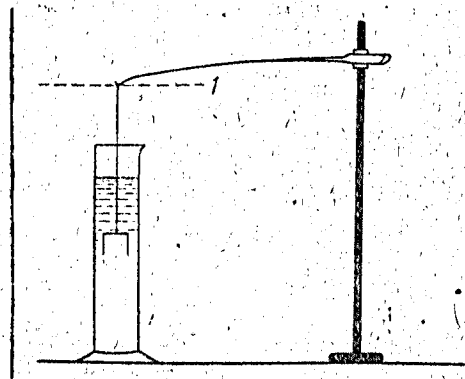


Рис. 3. Весовой прибор для седиментометрического анализа эмульсий (Н. А. Фигуровский). 1 — ось микроскопа

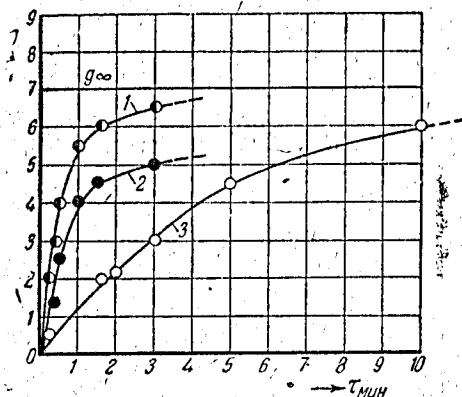


Рис. 6. Скорость расщепления эмульсий бензола в воде. Эмульгатор сапорин (5%). 1 — 75% бензольной фазы; 2 — 80% бензольной фазы; 3 — 92% бензольной фазы

Для иллюстрации работы прибора приводим данные об относительной устойчивости эмульсий бензола в воде различных концентраций, полученные у нас А. М. Смирновой. Исследования производились в цилиндре диаметром около 5 см. Колпачок прибора имел диаметр 1,3 см и высоту 2 см. Для опыта исходная эмульсия разбавлялась водой так, чтобы содержание бензольной фазы во всех случаях составляло 5% от всего количества жидкости. Высота наблюдаемого отстаивающегося слоя эмульсии во всех опытах составляла 12 см.

На рис. 6 приведены кривые скорости расщепления эмульсий 5% (объемн.) бензола в воде.

В качестве эмульгатора применялся сапорин (5% от веса эмульсии).

Эмульсии получались постепенным прибавлением бензола к 10 см³ водного раствора с интенсивным размешиванием винтовой мешалкой. Таким образом получались высококонцентрированные (пенообразные) эмульсии с различным объемным содержанием эмульгированной фазы (бензола) — 75, 80, 92%. При содержании выше 74% (объемн.) капельки эмульсии дефор-

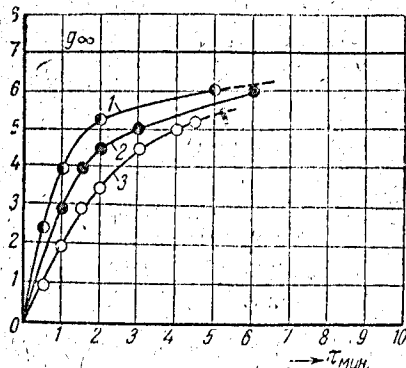


Рис. 7. Скорость расщепления эмульсий бензол — вода. Эмульгатор олеат натрия (1%). 1 — 75% бензольной фазы; 2 — 80% бензольной фазы; 3 — 95% бензольной фазы

мированы и разделены пленками водной фазы, т. е. не являются свободно оседающими. Для исследования эти эмульсии разбавлялись водой до содержания 5% (объемн.) бензола.

Самыми устойчивыми в этом случае оказываются первоначальные наиболее концентрированные эмульсии с 92%-бензола. На рис. 7 и 8 приведены соответствующие данные для эмульсий с олеатом натрия (1 и 5%) в качестве эмульгатора. 5% олеата дает наиболее стойкие эмульсии бензола в воде.

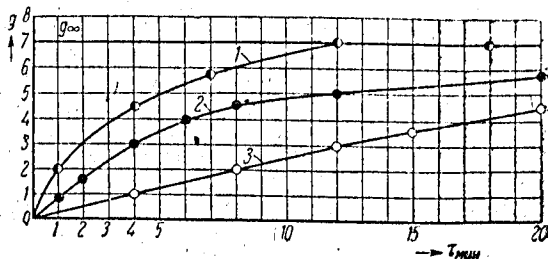


Рис. 8. Скорость расщепления эмульсий бензол — вода. Эмульгатор олеат натрия (5%). 1 — 75% бензольной фазы; 2 — 80% бензольной фазы; 3 — 90% бензольной фазы

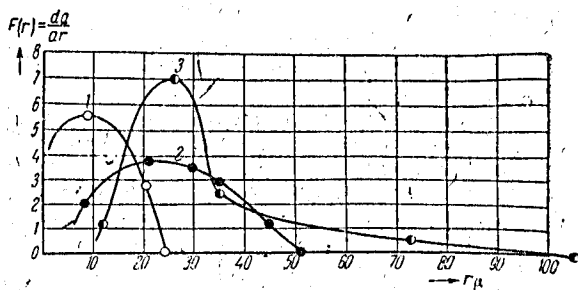


Рис. 9. Кривые распределения эмульсии бензол — вода с 5% олеата натрия. 1 — 9% бензольной фазы; 2 — 80% бензольной фазы; 3 — 75% бензольной фазы

Таблица распределения частиц бензольных эмульсий в воде с 5% олеата натрия в качестве эмульгатора

№	Пределы фракций частиц. Радиусы μ	% содержания фракции в эмульсии		
		1 95% бензольной фазы	2 80% бензольной фазы	3 75% бензольной фазы
1	< 18	85,7	31,2	20,0
2	18,0—24,4	14,3	18,1	33,6
3	24,4—30,4	—	15,2	20,7
4	30,4—41,3	—	25,4	25,7
5	41,3—52,0	—	10,3	
6	52,0—105,0	—	—	
		100,0	100,2	100,0

Расчет кривых распределения, произведенный для наиболее стойких эмульсий, дал следующие данные (представленные на рис. 9 и в таблице).

Из рисунка видно, что максимум кривой распределения по мере увеличения содержания бензольной фазы сдвигается в сторону мелких частиц.

Работа с описанным прибором не представляет никаких трудностей и не требует специальной подготовки.

В случае отсутствия в лаборатории отчетного микроскопа можно работать с обыкновенным микроскопом, снабженным окулярной шкалой, или использовать приспособления, описанные нами ранее (9). Изготовление коромысла весов осуществимо в любой лаборатории.

Литература

1. Н. И. Карасик и В. И. Добаткин, Охлаждающие эмульсии при обработке металлов, 1937.
2. А. А. Ребиндер и Е. К. Венстрем, Koll. Ztschr. 53, 145, 1930; Журнал физической химии 1, 163, 1930.
3. Sven Oden. Alexander, Colloid chemistry 1, 1928, P. 862.
4. F. V. v. Hahn, Dispersoidanalyse, 1928, S. 314.
5. E. Hoffmann, Koll. Ztschr. 82, 351, 1938.
6. H. Gessner, Die Schlammanalyse, 1931, S. 111.
7. H. Gessner, ibid., S. 88—91.
8. Н. А. Фигуровский, Журнал прикладной химии 10, 1142, 1937.
9. Н. А. Фигуровский, Журнал Заводская лаборатория 6, 335, 1937.

А. Ф. Мальцев

Новый прибор для определения кинетики растворения металлов

(Томский государственный университет им. В. В. Куйбышева)

При изучении процессов растворения металлов, особенно таких, которые энергично выделяют газ, иногда необходимо весовой метод определения кинетики растворения металлов проконтролировать по объему выделившегося газа. В таких случаях прибегают к различного рода приборам, при помощи которых учитывают газообразную фазу. Разбор и критика таких приборов довольно полно освещены А. В. Соловьевым в статье¹, из которой видно, что большинство существующих приборов страдает рядом существенных недостатков, в особенности в отношении прецизионности:

Нами² в 1933—1934 гг. был сконструирован прибор, значительно улучшивший методику измерения объема выделяющегося газа. В 1935—1936 гг. работа в этой области была продолжена³ и сконструирован новый прибор для определения кинетики растворения металлов.

Устройство нового прибора видно из рис. 1 и 2. Он состоит из двух рабочих ячеек А и А₁, которые могут быть использованы как два самостоятельных прибора, позволяющих ставить два параллельных опыта.

Каждая рабочая ячейка (рис. 1 и 3) состоит из стеклянного сосуда, в который в нижней части впаяна трубка L с трехходовым краном E и обыкновенным M.

В верхней части припаявается барометрическая трубка N с трехходовым краном P и градуированной трубкой C, соединенной резиновой трубкой с вертикальной трубкой H. Трубки C и H наполняются чистой ртутью и служат для измерения количества выделившегося газа в процессе растворения металла. Сосуд A имеет пробку-шлиф, в которой движется вверх и вниз (по направлению в центре стеклянной трубочке) стеклянный держатель (трубка) с прикрепленным в нижней части образцом металла (рис. 4), а в верхней части прикрепляется железный якорь.

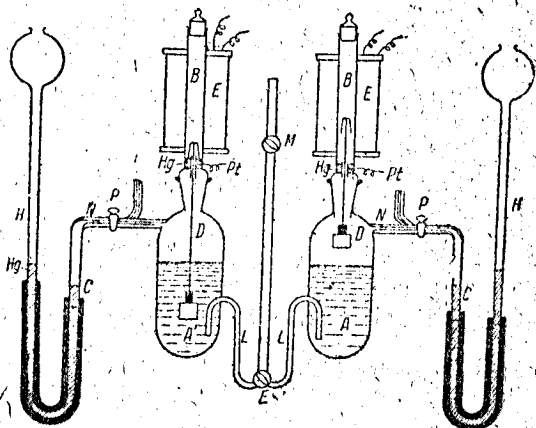


Рис. 1

¹ Заводская лаборатория, VI, 10, 1240, 1937.

² По предложению академика В. А. Кистяковского.

³ По предложению и при содействии доктора химических наук И. В. Кротова.