

211-2044
~~861~~ 666
~~1760~~ 1760

Т. Е. ГОЛБА

ВЫВЕТРИВАНИЕ СТЕКЛА

а 60561

а 6945

~~а 70551~~



ГИЗЛЕГПРОМ

1 9 3 8



Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует
24	10 снизу	2,3 <i>м</i>	2,3 <i>мм</i>
43	11 сверху	Na_2O_3	Na_2O
51	12 снизу	Гиббу	Гиббеу
73	Сноска 8 снизу	$4/3\pi^3$	$4/3\pi^3$
91	Сноска	табл. 37	табл. 34
91	Табл. 35, головка	Старый метод	Стандартный метод
04	Табл. 41, головка, 8-я графа	H_2O	K_2O

Т. Е. Голба

III-2297

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ СТЕКЛА

КОНТРОЛЬНЫЙ
ЭКЗЕМПЛЯР

Т. Е. ГОЛОВА

ДВО

666.1
Г 60

ВЫВЕТРИВАНИЕ СТЕКЛА

Под редакцией
проф. О. К. БОТВИНКИНА

155028



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
МОСКВА — 1938 — ЛЕНИНГРАД

Рэспубліканская
навукова-тэхнічная
бібліятэка

ДВО

В настоящей книге приведен обширный литературный обзор по вопросу химической устойчивости стекла, охватывающий все наиболее важные и интересные работы в этой области, опубликованные за последние десять лет в иностранной и русской литературе.

В экспериментальной части описывается работа, проведенная в физико-химическом секторе Института стекла, по проверке и сравнению наиболее важных и распространенных методов определения химической устойчивости стекла, выработке переводных коэффициентов для этих методов и по разработке ускоренных методов определения химической устойчивости различных стеклянных изделий.

Редактор А. Сержлинская
Техредактор И. Стрелецкий

Сдано в набор 28/IX 1937 г.
Подп. к печати 11/I 1938 г.
Бумага 60 × 92¹/₁₆. Печ. л. 8.
У. а. л. 9,8. 48,8 тыс. зн. в п. л.
Индекс С—5 Гизлегпром 3260.
Заказ 3021. Тираж 2000 экз.

Уполномоч. Главлита Б — 36221.

Отп. в Серпуховской типографии
„Мособлполиграф“

ОТ АВТОРА

Проблеме химической устойчивости стекла, т. е. способности его противостоять действию воды и различных химических реагентов, работники стекольной промышленности уделяли и уделяют много внимания. Огромное количество работ, напечатанных в стеклотехнической литературе в течение последних пятидесяти лет, свидетельствуют о том внимании, которое уделяется проблеме химической устойчивости стекла.

Однако надо отметить, что, несмотря на столь большое количество работ, проведенных как в научно-исследовательских институтах, так и в заводских лабораториях, ни в одной области изучения физико-химических свойств стекла нельзя встретить такого многообразия методики, как в области определения химической устойчивости, где буквально с каждой проведенной работой связана разработка нового метода определения этого свойства. В результате каждый институт, каждая стекольная лаборатория пользуется своим методом. Все существующие и имеющие применение методики определения химической устойчивости стекла условны, что, являясь их главным недостатком, приводит к выводам, не поддающимся сравнению между собой; кроме того результаты определения выражаются в различных единицах.

По химической устойчивости стекла накоплен огромный литературный и цифровой материал, произведено изучение нескольких силикатных систем и ряда практических стекол и даны диаграммы с линиями равных выщелачиваемостей, названных изолитами; при помощи подобных диаграмм можно на основании состава, не производя эксперимента, ориентировочно определить химическую устойчивость любого стекла. Однако использовать имеющийся обширный цифровой материал не всегда представляется возможным ввиду различия методов, применявшихся при этих операциях.

В связи с этим в 1935 г. в физико-химическом секторе Института стекла была поставлена работа по проверке нескольких имеющих наибольшее распространение методов определения химической устойчивости стекла с тем, чтобы дать переводные коэффициенты для перехода от одного метода к другому. Получение таких переводных коэффициентов должно дать возможность целесообразно использовать имеющийся в литературе обширный цифровой материал и сократить в значительной степени экспериментальную работу по испытанию химической устойчивости стекла известного состава.

Помимо того институтом разработаны два метода определения химической устойчивости стекла: 1) ускоренный метод порошка и 2) метод определения выщелачиваемости поверхности листового стекла.

В настоящей книге приведен обширный литературный обзор по вопросу выщелачиваемости стекла и дано описание экспериментальной работы, проведенной в 1935 г. Институтом стекла, причем приведен ряд практических указаний, которые могут оказать существенную помощь работникам заводских лабораторий.

Приведенная в конце книги обширная библиография по вопросу химической устойчивости стекла должна дать возможность быстро получить справку о проведенных работах в данной области у нас и за границей; в библиографию включены не только работы, ссылки на которые имеются в данной книге, но и ряд других, например описание методов испытания стекол по отношению к кислотам и щелочам, специальные испытания фармацевтической посуды, автоклавный метод и т. д.

Вполне естественно, что эта книга не лишена многих недостатков, указания на которые будут приняты с большой благодарностью.

Тем не менее автор позволяет себе надеяться, что издание этой книги будет полезным и сможет оказать помощь не только заводским работникам на предприятиях стекольной промышленности, но и студентам стекольных техникумов и вузов.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность своему учителю и непосредственному руководителю О. К. Ботвинкину за помощь и ценные советы в работе.

ПО ВОПРОСУ изучения химической устойчивости стекла имеется весьма обширный литературный материал. В библиографии по химической устойчивости стекла, опубликованной в „Glass Industry“ в 1934 г., перечислено большое количество работ. Охватить в данном литературном обзоре весь материал, накопившийся в течение 50 лет непрерывной работы в этом направлении, конечно не представляется возможным; кроме того это вряд ли явится необходимым и интересным. Однако на основных и наиболее важных работах нам придется подробно остановиться, обратив особенное внимание на результаты исследований, проведенных в течение последнего десятилетия.

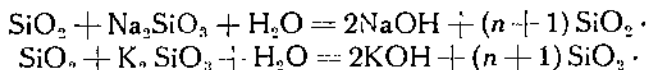
Известно, что изделия из стекла подвергаются в процессе эксплуатации различного рода воздействиям: действию влажного воздуха и углекислоты (оконное стекло), действию воды, кислот, щелочей и солей (лабораторная посуда), действию различных реагентов при повышенных давлениях и температурах (бутылки для минеральных вод), действию горячих паров воды (водомерные стекла) и т. д.

Главнейшим врагом стекла, по выражению Кеппелера, является вода, и, строго говоря, не существует ни одного стекла, на которое она не производила бы действия. Но практически такие изменения в случае хороших стекол не приходится принимать в расчет. На плохих же оконных стеклах например действие влажности воздуха и дождя, усиливаемое теплотой и светом солнца, сказывается очень резко. Недостаточно удовлетворительные стекла уже на воздухе становятся сами по себе влажными или покрываются тонким беловатым налетом, вновь появляющимся после вытирания. Блеск поверхности исчезает под влиянием продолжительного действия влажности воздуха, и стекло становится тусклым. Продукты распада покрывают стекло в виде тонких пленок и заставляют свет играть на них всеми цветами радуги. Это делает поверхность радужной, придает ей похожие на перламутр отлив и блеск, которые можно часто наблюдать на стеклах очень старых зданий; подобное изменение поверхности является отличительным признаком античных стеклянных изделий, лежавших в течение многих столетий в недрах земли. Но часто действие идет еще глубже. То сильное изменение, которое испытывает поверхность, разрывает верхние слои и вызывает образование тысяч тонких волокнистых трещин в наружном слое стекла. Этот процесс идет дальше, вглубь, непрерывно увеличиваясь во все стороны, и в конце концов приводит к полному распаду стекла. Так как доминирующим началом при всех этих процессах является разрушение стекла под действием воды, то в первую очередь мы разберем механизм именно этого процесса и влияние на него различных факторов.

1. ЯВЛЕНИЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ СТЕКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВОДЫ

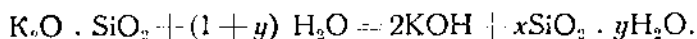
Процесс разрушения стекла можно наиболее наглядно проследить на простейшем примере—действии воды на жидкое стекло. Последнее, как известно, представляет собой силикат натрия или калия состава Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 . Состав изготавливаемого в технике растворимого стекла значительно отклоняется от указанного в сторону избытка кремнезема, содержание которого составляет по большей части от 3 до 4 мол. SiO_2 на 1 мол. Na_2O или соответственно K_2O .

Под действием воды растворимое стекло разлагается по уравнениям:



Образующийся едкий натр или едкое кали снова растворяет кремнекислоту, и притом тем в большем количестве, чем продолжительнее действие воды, чем выше температура и чем более концентрирован раствор.

Этот процесс можно изобразить в общем виде следующим образом:



Кеппелер²¹⁴ обращает внимание на то обстоятельство, что «разрушение растворимого стекла водой нельзя уподоблять процессу растворения какого-нибудь химически индивидуального тела, например сахара или какой-нибудь соли. В последнем случае переход вещества в жидкую фазу наступает при соприкосновении его с растворителем, причем в процессе участвует лишь самый внешний, пограничный слой тела и скорость перехода зависит только от скорости диффузии растворенного в этом слое вещества в растворитель. Когда растворитель насыщен растворяющимся веществом, т. е. концентрация последнего достигает предельной величины „растворимости“, переход заканчивается.

В случае разведения стекла водой концентрация образующегося раствора не достигает такого значения; прекращение перехода составных частей стекла в раствор обуславливается не только „растворимостью“ данного стекла и насыщением раствора относительно него, но и составом стекла и рядом других факторов. Поэтому будет неправильно обозначать степень развеедаемости стекла водой термином „растворимость“, а правильно называть это свойство выщелачиваемостью. Кроме того необходимо принять во внимание, что ни один из различных методов определения химической устойчивости стекла не дает абсолютной меры выщелачиваемости. Мы никогда не получаем максимальной выщелачиваемости, которую можно было бы поставить в параллель с „растворимостью“, так как полученное для выщелачиваемости значение зависит от величины поверхности, подвергаемой развееданию. Кроме того мы определяем не предельную величину,

и всегда только растворившееся за определенное время количество вещества. Таким образом результат при определениях химической устойчивости стекла всегда является функцией времени, а измерения—определениями скорости выщелачивания. Однако эта величина является достаточной для характеристики выщелачиваемости стекла. Последнее понятие следует строго отличать от „растворимости“ окислов».

С целью изучения процесса разведения водой известково-натриевых стекол Титце²⁶ произвел исследование выщелачиваемости серии стекол с содержанием Na_2O от 16,5 до 27,5%, отвечающих молекулярному соотношению 1,5—2,5 моля Na_2O на 6 молей SiO_2 и с соответствующим содержанием CaO ; кроме того были исследованы стекла с содержанием 1—3 моля Na_2O на 6 молей SiO_2 при замене 1—3 молей SiO_2 соответствующим количеством B_2O_3 ; испытание стекол производилось по методу порошка Милиуса.

В соответствии с теорией Эккерта и Зальманга¹⁹ Титце рассматривает стекло как концентрированный раствор простых и сложных силикатов, боратов, алюминатов и т. д. в кремнекислоте. Избыточная кремнекислота всегда с более или менее ясно выраженной решеткой представляет собой губчатую массу, в порах которой лежат щелочные и щелочноземельные силикаты²⁰. Объединив эти теории с объяснением Тернера о механизме выветривания и разведения силикатного стекла, Титце представляет действие воды на стекло следующим образом. Верхние слои стекла впитывают воду, причем происходит гидратация как губчатого скелета из кремнекислоты, так и растворенных в нем силикатов. В то время как гидратация щелочных силикатов влечет за собой их гидролитическое расщепление и отдачу образующихся ионов в раствор, причем электроотрицательные ионы переходят в раствор частично в коллоидальном состоянии, кремнекислый скелет остается по большей части нетронутым. Со своей стороны он адсорбирует хотя бы часть коллоидальной кремнекислоты, образующейся в процессе гидролиза (неристовская поверхностная адсорбция), и уплотняется, давая таким образом богатую кремнекислотой и бедную щелочами полупроницаемую поверхность. Так как растворимые щелочные силикаты всегда реагируют как щелочи независимо от соотношения в них основных и кислотных окислов, то образующийся щелочной раствор, находящийся на поверхности и проникающий в глубь стекла, всегда будет действовать на „растворитель-кремнекислоту“, растворяя или пептизируя его.

Следовательно здесь можно различать два процесса:

1) гидратацию и гидролиз растворимых силикатов, боратов и т. д. и переход выделившихся ионов в раствор;

2) растворение и пептизацию кремнекислоты.

Соотношение между этими двумя процессами характеризует выщелачиваемость данного стекла.

Если первый процесс идет очень далеко, что имеет место например в том случае, когда происходит гидролитическое расщепление не силикатов, а боратов, то при известных условиях протекание второго процесса может совершенно аннулироваться, т. е.

после растворения щелочей останется только кремнекислый скелет. Подтверждение подобной возможности приводит в одной из своих работ Тернер. Он обрабатывал борнокислосое стекло кипящим 20,4%-ным раствором соляной кислоты, в результате чего оставался только скелет, состоящий целиком из кремнекислоты.

Полученные Титце кривые выщелачиваемости исследованных стекол по времени вполне подтвердили правильность его представления о механизме разъедания стекол. На основании этого Титце развивает свою теорию дальше и объясняет кривую выщелачиваемости следующим образом (рис. 1).

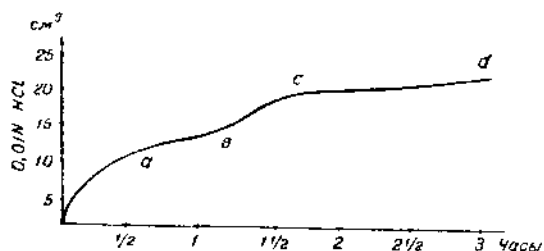


Рис. 1. Кривая выщелачиваемости стекла во времени

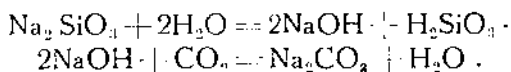
Вначале кривая выщелачиваемости резко поднимается вверх, что отвечает первоначальному процессу растворения щелочей; такой ход кривой продолжается до тех пор, пока обедненная щелочами поверхность не начнет действовать тормозящим образом. В то время как на участке *a—b* может подвергнуться гидроли-

зу лишь небольшое количество щелочного силиката, образующийся щелочной раствор начинает разъедать кремнекислый скелет; уменьшение последнего влечет за собой снова гидролиз большего количества новых силикатов, поступающих из близлежащих слоев. Однако полное растворение кремнекислого скелета не может иметь места; за счет адсорбции образующегося при гидролизе кремнезема происходит уплотнение этого скелета до образования полупроницаемой пленки. Поэтому гидратация уже не может идти так полно, как вначале, и так как—по крайней мере у хороших стекол—наступит момент, когда небольшая концентрация щелочи уже не в состоянии разрушать поверхность, состоящую почти из чистого кремнезема, то образующийся защитный слой—пленка из кремнезема предохраняет стекло от дальнейшего разъедания, которое практически прекращается, и кривая начинает идти параллельно оси абсцисс.

При большой концентрации щелочи возможно однако частичное переведение кремнезема в раствор; в этом случае можно сказать, что стекло не выщелачивается, а растворяется.

Чем больше растворимость стекла, тем круче и длиннее участок кривой *b—c*; чем стекло быстрее выщелачивается, т. е. менее растворимо, тем короче интервал изменения направления кривой и тем короче и ровнее отрезок *b—c*. До точки *a* все кривые имели параллельный ход; величина выщелачиваемости находилась в непосредственной зависимости от содержания растворимых силикатов.

Ботвинкин²⁹ исследовал в 1927 г. процесс выветривания стекла, подвергая его действию воды и уголекислоты, причем изучалась скорость разложения стекла в зависимости от величины поверхности, концентрации уголекислоты и температуры. На основании проведенных опытов им было установлено, что первостепенное значение имеет величина поверхности стекла; большое влияние оказывает также температура, при которой стекло подвергается действию указанных реагентов; что касается роли концентрации CO_2 , то опыты с давлением до 15 атм. показали, что этот фактор оказывает лишь незначительное влияние на степень разложения стекла. Реакцию между водой и стеклом в присутствии CO_2 можно представить следующим образом:



Стекло сперва реагирует с водой, а потом уже с уголекислотой. Попытка вычислить константу скорости данной реакции не увенчалась успехом. Константа непрерывно падала, что свидетельствует о преобладающем значении явления диффузии над химической реакцией. Помимо того было установлено, что при максимальном разложении стекла в раствор перешло лишь 10% щелочей от всего количества их в стекле.

В другой работе Ботвинкин изучал зависимость между разложением стекла под действием кислот и щелочей и концентрацией водородных ионов в растворах последних. Потеря в весе стекла при 4-часовой обработке в растворе KOH больше, чем в солянокислом растворе; зависимость между потерей в весе стекла и концентрацией щелочи или кислоты получается совершенно различная при действии обоих указанных реагентов. В щелочных растворах потеря в весе стекла сперва очень быстро возрастает с увеличением концентрации OH -ионов, но при концентрации около 0,25 моля KOH на 1 л она уже не зависит от последней. В растворах HCl потеря в весе стекла не зависит от концентрации водородных ионов. Более сильное воздействие щелочных растворов на оконное стекло следует, по мнению авторов, повидимому отнести за счет более энергичного разъедания молекул SiO_2 щелочным раствором по сравнению с кислыми растворами, весьма бедными гидроксильными ионами. Гидролиз силикатов щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в стекле ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), протекает с одинаковой скоростью при воздействии на них кислых и щелочных растворов с одинаковой концентрацией H - и OH -ионов. С увеличением концентрации OH -ионов скорость разъедания молекул SiO_2 сперва возрастает, а затем уменьшается и доходит до нуля. Более интенсивное разрушение стекла при повышении щелочности раствора должно привести к усиленному выветриванию стекол при обработке их водой в случае увеличения соотношения:

$$\frac{\text{поверхность}}{\text{объем}} = \frac{S}{V}$$

Ботвинкин указывает, что гель коллоидальной SiO_2 легко про-
ницаем для электролитов и не может служить защитным слоем от
воздействия реагентов.

Гребенщиков провел совместно со своими сотрудниками в Ле-
нинградском оптическом институте серию работ, посвященных
вопросу изучения химической стойкости стекла, и внес много
ценного в разрешение этой проблемы.

Помимо большого количества проведенных в течение десяти-
летия испытаний химической устойчивости различных сортов
стекла по методу Милиуса Гребенщиковым была предложена своя
теория, объясняющая механизм разъедания стекол под действием
воды.

Гребенщиков представляет механизм разъедания стекла водой
с точки зрения протекающих при этом химических процессов
следующим образом:

«Если рассматривать стекло как раствор и признать существо-
вание хотя бы небольших количеств свободных молекул кремне-
кислого натрия и кремнекислого кальция, пренебрегая существо-
ванием более сложных молекул, то можно думать, что гидролизу
подвергается в первую очередь кремнекислый кальций с образо-
ванием коллоидного раствора кремневой кислоты. Одновременно
с этим в раствор будут переходить молекулы кремнекислых ще-
лочей. Последние, реагируя с образовавшимся гидратом изве-
сти, дают осадки и образуют вместе с кремневой кислотой ко-
ллоидную пленку на поверхности стекла. Состав пленки может
быть весьма сложен в зависимости от природы составляющих
стекло компонентов. При допущении существования пленки ход
кривой разложения стекла водным эфиром в зависимости от вре-
мени становится понятен. Вначале взаимодействие стекла с водой
идет очень быстро, но затем образовавшаяся коллоидная пленка
начинает затруднять доступ воды к поверхности стекла и тем по-
нижать скорость взаимодействия. Когда же скорость диффузии
воды через постепенно увеличивающуюся толщину пленки настолько
замедлится, что количества ее не будет хватать для поддержа-
ния прежней скорости разложения стекла (т. е. когда скорость
разложения стекла водой будет больше скорости диффузии воды),
то разложение стекла будет зависеть лишь от количества воды,
подходящей к поверхности стекла, т. е. от толщины пленки
и ее физико-химической природы. Надо предполагать, что через
образовавшуюся пленку также диффундируют образующиеся на
поверхности стекла (под пленкой) ионы щелочных металлов. Таким
образом химическая устойчивость стекла как материала по отно-
шению к воде весьма мала. Причину химической устойчивости
стекла следует искать не в большей или меньшей растворимости
силикатов и даже не в химической природе образующих их мо-
лекул, а в тех новообразованиях, которые создаются на поверх-
ности в результате взаимодействия с водой».

Итак Гребенщиков⁴³ объясняет химическую устойчивость
стекла образованием на поверхности последнего весьма тонкой
(порядка 10 слоев молекул) пленки коллоидной кремнекислоты,

которая и защищает стекло от разрушения. Так как молекулы стекла состоят, по представлению автора, в основном из $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaSiO}_3 + 3\text{SiO}_2$, то «оба солеобразные соединения, образующие стекло, под влиянием воды дают вследствие гидролиза на поверхности стекла кремнекислоту, а последняя, будучи ничтожно растворимой в воде, по определению Ле-Шателье, защищает стекло от дальнейшего разрушения. Образование геля более вероятно, чем образование золя, вследствие наличия ионов кальция. Избыточные, не связанные в стекле с основаниями 3 мол. кремневого ангидрида, можно думать, не остаются безразличными к действию воды и образуют также коллоидную кремневую кислоту. Вследствие этого на поверхности стекла образуется не растворимая в воде, устойчивая по отношению к кислотам и слабым щелочам пленка коллоидной кремневой кислоты, обладающая большой адсорбционной способностью, свойства которой и являются характерными для поверхности стекла».

Гребенщиков и Фаворская исследовали кинетику разложения стекла под действием насыщенного водой эфира, подвергая стекло обработке последним в течение 3, 10 и 30 сек., 1 и 10 мин. и 1 часа. При перенесении полученных данных на график своеобразный характер разложения стекла становится особенно наглядным, а именно: вначале стекло разлагается быстро, затем скорость разложения начинает падать, а после минутного воздействия влажного эфира она становится почти равной нулю, т. е. реакция разложения почти совершенно прекращается.

Полученные результаты дают возможность, зная удельный вес стекла и химический состав его, подсчитать на основании количества образовавшегося натрий-иодозина толщину слоя разрушенного стекла. Она оказывается для целого ряда стекол лежащей в пределах от 11 до 60 Å, т. е. от 1- до 6-миллионной части миллиметра: вес пленки на 1 м²—около 5 мг. При сопоставлении данных толщины коллоидной пленки, вычисленной таким способом, с данными, определенными на основании величины эллиптической поляризации при отражении света от поверхности стекла, величины получились одного порядка.

Относительно состава защитной пленки авторы далее говорят следующее:

«Состав защитной пленки, как можно было бы думать, состоит исключительно из кремневой кислоты в состоянии геля, но такое мнение было бы неправильным. Из целого ряда опытов со стеклом известно, что в раствор переходят окислы в других отношениях, чем они находятся в стекле, и поэтому разрушенное стекло (пленка) не будет представлять собой чистую кремневую кислоту. Вместе с тем состав пленки едва ли может быть одинаков по всей толщине. Верхние слои, подвергаемые наиболее энергичному действию чистой воды, будут вследствие гидролиза полностью разложены, так что верхний слой пленки будет представлять собой чистую кремневую кислоту в состоянии геля, если стекло не содержит трехвалентных ионов алюминия или железа. Чем глубже идти в пленку, тем выше будет концентрация солей

ионов в геле кремневой кислоты. Часть этих ионов будет находиться в состоянии адсорбции, другая часть, более глубоко расположенная, может оказаться химически связанной в результате обменного разложения с кремнекислыми щелочными солями, образуя при этом либо кристаллические сростки, либо коллоидные осадки. В самой же ближайшей к поверхности стекла зоне устанавливается строго определенная, свойственная данному составу стекла концентрация ионов, входящих в состав его. Картина явлений в пленке еще более усложняется вследствие возникновения диффузионных потенциалов, поддерживающихся постоянными благодаря буферности раствора, соприкасающегося с твердой фазой—поверхностью стекла внутри пленки. Очевидно, что такого рода пленка, предоставленная самой себе, не может быть постоянной. В ней могут идти процессы выравнивания концентраций по ее толще, процессы кристаллизации вновь образовавшихся молекул, причем вода частично может оказаться связанной в виде кристаллогидратов».

Таблица 1

Количество выделяющегося натрий-иодеозина (в $\text{мг}/\text{м}^2$)

Стекло	Проба на естественную щелочность	Проба на выветривание
А	28,0	—
Б	14,5	7
В	8,3	6

Если действовать влажным эфирным раствором иодеозина на свежееотломанную поверхность стекла и на поверхность стекла, подвергнутую действию атмосферных влияний (пробы Милиуса на естественную щелочность и выветривание), то результаты оказываются совершенно различными (табл. 1).

Это различие объясняется, по мнению Гребенщикова, тем, «что при действии влажного воздуха идет процесс разложения стекла,

но образующиеся вследствие гидролиза щелочи не уходят из круга реакции. Они вступают вновь в соединение, давая кристаллогидраты сложных алюмосиликатов и боросиликатов, гидролитическое разложение которых отлично от гидролиза кремнекислого натрия и кремнекислого кальция, составляющих основную массу стекла. Это различие в пробе на естественную щелочность и на выветривание указывает, что в толще пленки могут идти различные химические и физико-химические процессы».

Весьма существенным представляется также то обстоятельство, что образующаяся на поверхности стекла коллоидная пленка способна к реакциям обменной адсорбции других коллоидных частиц и электролитов. Адсорбционные свойства пленки доказываются следующим опытом.

«Если погрузить свежееотломанную поверхность стекла в одном случае в чистую воду, а в другом—в 1%-ный раствор хлорного железа, то в первом случае внешняя поверхность пленки будет состоять из геля чистой кремневой кислоты, состав под которой постепенно и вглубь будет обогащаться адсорбированными ионами компонентов стекла; во втором случае внешний поверхностный

слой будет состоять из коллоидной кремневой кислоты, обогащенной гидратом окиси железа вследствие адсорбции, а слой, расположенный ниже, путем обменной адсорбции будет отдавать ионы компонентов стекла и адсорбировать ионы трехвалентного железа.

Эта гипотетическая картина подтверждается рядом фактов, правда, косвенных:

1) непосредственным измерением толщины пленки при помощи эллиптической поляризации, показывающим, что пленка различна для первого и второго случаев, причем во втором случае она для некоторых стекол толще в 10 раз.

2) измерением величины адсорбции стеклянным порошком окиси железа и водного раствора хлорного железа;

3) измерением скорости процессов полировки под влиянием растворов солей».

Многообразные опыты, проведенные Гребенщиковым и его сотрудниками, подтвердили правильность его теории. Кривые разрушаемости стекла влажным эфиром заставляют признать не только существование на поверхности стекла защитной пленки, но и наличие диффузии чистой воды, проникающей из эфирного раствора к нетронутой поверхности стекла. Это указывает также на образование в толще пленки щелочи, идущей в обратном направлении. Действительно вначале, когда пленка тонка, разрушение стекла идет быстро, затем оно замедляется и, когда скорость диффузии воды станет меньше скорости химической реакции, становится постоянным.

При помощи этой адсорбционной теории Гребенщikovу удалось объяснить многие явления, происходящие при резании, шлифовке и полировке стекла, а также внести улучшения в эти технологические процессы.

Кеппелер²⁴, допуская наличие в стекле различных окислов в виде комплексов и в свободном состоянии, считает, что в обоих случаях устойчивость стекла зависит от количества присутствующих в нем легко растворимых окислов.

Кнапп²⁵ также придерживается точки зрения, что свойства стекла в отношении химической устойчивости зависят в основном от количества растворимых составных частей его, и уточняет вопрос, высказав следующие положения:

1. Химическая устойчивость стекла тем меньше, чем больше в нем легко растворимых окислов.

2. Химическая устойчивость стекла зависит во вторую очередь от степени силицирования растворимых составных частей. Стекло, содержащее тетрасиликат, будет меньше подвергаться выщелачиванию, чем стекло с бисиликатом.

3. Химическая устойчивость стекла повышается с увеличением количества свободной кремнекислоты.

Кнапп различает в стекле три группы соединений: легко растворимые силикаты натрия и калия, трудно растворимые силикаты кальция и нерастворимые — алюмосиликаты и кремнекислота. Установить, является ли химическая устойчивость стекла аддитивным

свойством, не представляется возможным, так как неизвестны значения устойчивости отдельных окислов.

Рексер²³ в своей обширной и весьма обстоятельной работе по вопросу о методах определения химической устойчивости стекла приходит к следующему выводу относительно механизма выветривания стекол водой при испытании этого свойства методом порошка.

Первичный процесс выщелачиваемости порошка протекает в пределах умеренных концентраций одинаково для всех порошков независимо от количества порошка и размеров зерен. Процентное соотношение растворившихся компонентов также будет постоянно.

Затем наступает ряд параллельно протекающих процессов, которые, накладываясь на основной процесс, обуславливают различную выщелачиваемость порошков. В некоторых случаях имеет место разведение образующимся щелочным раствором кремнекислого скелета и массы стекла как такового. Интенсивность этого разведения при небольших концентрациях щелочи зависит от отношения растворившейся щелочи к развешиваемой поверхности; с увеличением поверхности (равные весовые количества мелкого зерна по сравнению с более крупным или большее абсолютное количество зерен) развешиваемость делается меньше. Следовательно по Рексеру при выщелачивании крупнозернистого порошка или небольшого количества его разведение происходит более интенсивно, чем при применении мелкого зерна или большого количества порошка.

Другое явление вторичного порядка вызывается процессом диффузии во время выщелачивания, протекание которого изменяется в зависимости от количества и величины зерен порошка; процесс диффузии оказывает существенное влияние на интенсивность выщелачивания стекол водой.

Третий процесс заключается в побочном явлении, проявляющемся в удержании выщелоченного вещества на поверхности зерен. Это явление адсорбции наблюдается тем в большей степени, чем меньше диаметр зерна порошка или чем большее количество его взято, т. е. при увеличении поверхности. Однако процесс адсорбции, являющийся основным решающим процессом по теории Гребенщикова, Рексером рассматривается как вторичное явление.

Сопоставляя все вышеизложенные теории, объясняющие механизм выветривания стекла, можно установить, что существенных различий между этими теориями не наблюдается. Все авторы сходятся на том, что при воздействии на стекло воды имеют место в первую очередь гидратация и гидролиз силикатов и переход в раствор щелочей, образовавшихся в результате гидролиза, а также присутствующих на поверхности стекла в силу каких-либо других обстоятельств в свободном состоянии.

Далее имеют место обеднение поверхности стекла щелочами и обогащение кремнеземом до образования поверхностной пленки, состоящей почти нацело из геля SiO_2 .

Гребенщиков развил дальше теорию образования геля кремневой кислоты на поверхности стекла при воздействии на него воды и установил путем тщательного эксперимента адсорбционные свой-

ства этой пленки, имеющие чрезвычайно важное значение. Из всех имеющихся теорий следует признать на сегодняшний день наиболее совершенной и обоснованной теорию Гребенщикова, довольно полно объясняющую процессы, протекающие при разьедаении стекла водой, и условия, благоприятствующие наилучшей устойчивости стекла.

Что касается самого механизма разьедания, то общепризнано, что главная роль принадлежит процессу диффузии, с одной стороны, чистой воды в поверхность стекла и, с другой стороны, образовавшейся уже в толще пленки щелочи, идущей в обратном направлении. Гребенщиков высказывает еще предположение, что в толще пленки могут происходить различные химические и физико-химические процессы, однако с нашей точки зрения это уже можно рассматривать как дополнительное явление; преобладающим же процессом является диффузия, что подтверждено также Ботвинкиным в его работе по изучению действия на стекло воды и углекислоты.

По нашим представлениям, можно в простейшем виде изобразить разложение стекла под действием воды, протекающим в несколько стадий, а именно:

а) действие воды на силикаты по уравнению:



б) частичное растворение SiO_2 ;

в) образование на поверхности геля SiO_2 ;

г) набухание геля SiO_2 ;

д) воздействие воды на более глубокие слои стекла.

2. КИНЕТИКА РАЗЪЕДАНИЯ СТЕКЛА ВОДОЙ

Вопросу о кинетике разьедания стекла водой посвящена опубликованная в 1934 г. весьма обширная работа Кепелера и Томаса—Вельдоу³⁰.

Авторы начинают статью с указания на общеизвестный факт, что большинство методов испытания химической устойчивости стекла основано на определении количества вещества, выщелочившегося из стекла за известное время и при определенной температуре. Однако при сравнении двух стекол, из которых одно мало разьедается, а другое разьедается очень сильно, оказывается, что при более продолжительном действии воды разрушение хорошего стекла прекращается очень быстро, в то время как плохое стекло при повторной обработке водой снова отдает в раствор большие количества щелочи. Различие между хорошим и плохим стеклами в отношении химической устойчивости заключается в том, что у идеально хорошего стекла разьедание даже при очень продолжительном действии воды происходит только на поверхности, в то время как у плохого стекла оно проникает в более глубоко лежащие слои.

Следовательно скорость, с которой совершается разьедание стекла, характерна для качества стекла.

В своей работе Кеппелер и Томас—Вельцоу поставили целью выявление функциональной зависимости между разьедаемостью стекол водой и продолжительностью воздействия последней. Для этого они исследовали наряду с некоторыми промышленными стеклами серию натриево-кальциево-кремнеземных стекол, сваренных в лаборатории; последние обладали составами, лежащими на границе, отделяющей устойчивые стекла от неустойчивых.

Испытание химической устойчивости стекол производилось тремя методами: 1) методом Милиуса для определения выщелачиваемости формовых поверхностей, 2) методом порошка Кеппелера и 3) стандартным методом порошка Германского стеклотехнического о-ва (D.G.G.).

На основании проведенной работы авторы пришли к следующим положениям.

МЕХАНИЗМ РАЗЪЕДАНИЯ СТЕКЛА ВОДОЙ

Характеристикой степени выщелачиваемости стекла определенного состава служит скорость, с которой совершается разьедание стекла водой. Хорошие стекла выщелачиваются с течением времени меньше, чем в первый момент; выщелачиваемость плохих стекол мало убывает по сравнению с первоначальным моментом.

Титце сделал попытку объяснить процесс выщелачивания поверхностей стеклянных изделий с точки зрения учения о гетерогенных реакциях. Однако Кеппелер считает, что химические реакции играют при процессе разьедания стекла водой наименее значительную роль*; главным образом здесь должны быть приняты во внимание процессы диффузии. При воздействии воды на поверхность стекла происходит в известной степени обеднение поверхности щелочами, причем она покрывается набухшим в воде слоем, обогащенным кремнекислотой. Вода должна продиффундировать через этот слой, чтобы притти в соприкосновение с новыми нижележащими молекулами; с другой стороны, растворившаяся из стекла щелочь должна также пройти через этот слой, чтобы проникнуть в раствор.

ЗАКОН СКОРОСТИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СТЕКЛА

По мнению Кеппелера и Томаса—Вельцоу, скорость, с которой вода проникает внутрь стекла, а растворившаяся из стекла щелочь проходит в раствор, можно сравнить со скоростью, с которой электролит проникает в набухший водой гель. Последний процесс хорошо изучен, и установлено, что в данном случае действителен закон:

$$h^m = C \cdot t,$$

где h — глубина проникания за известное время t . Показатель степени m имеет значение, обычно близкое к 2; если он равен 2,

* Это противоречит наиболее современной теории — адсорбционной теории Гребенщикова. — *Прим. ред.*

то для выражения скорости этого первого процесса получается уравнение параболы*.

Скорость второго процесса (т.е. прохождения электролита через гель), соответствующего прониканию щелочи из стекла в раствор, также можно выразить функцией параболы. Связывание этих двух уравнений должно привести к тому, что выщелачиваемость стеклянкой поверхности в зависимости от времени выражается также уравнением, близким к уравнению параболы.

ПОДТВЕРЖДЕНИЕ ЗАКОНА ПАРАБОЛЫ ОПЫТНЫМИ ДАННЫМИ

С целью проверки действительности закона параболы для выражения процесса выщелачиваемости стекла опытным путем авторами было произведено исследование по методу Милиуса ряда стекол вышеуказанного состава. Определялось как количество выделившихся в раствор тысячных долей миллиграмма Na_2O на 1 дм^2 поверхности, так и соответственное количество выделившихся за это время тысячных долей миллиграмма SiO_2 на 1 дм^2 . Принимая все количество выщелоченного за x и зная время выщелачивания t , можно при помощи формулы: $x^2 = C \cdot t$ вычислить константу C . В табл. 2 и 3 представлены данные выщелачиваемости и вычисленные константы для ряда промышленных и сваренных в лаборатории стекол.

Испытание стекол производилось по методу Милиуса для формовых поверхностей (табл. 2), а также по методу порошка D. G. G. (табл. 3).

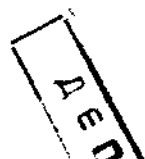
Таблица 2
Выщелачиваемость формовых поверхностей** в зависимости от времени
(Метод Милиуса, Температура выщелачиваемости 80°C)

Продолжительность выщелачивания (в мин.)	Na_2O		SiO_2	
	$\frac{\text{мг}}{1000}$ на 1 дм^2	константа C	$\frac{\text{мг}}{1000}$ на 1 дм^2	константа C
Промышленные стекла				
Стекло RT				
10	20	80	50	250
30	33	40	81	220
60	59	50	143	340
120	178	260	342	970
180	222	270	423	990
Среднее . .	—	140	—	550

* Тамман показал, что в данном случае можно и другим путем прийти к формуле параболы (G. Tamman, Ueber Anlauffarben von Metallen, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chemie, 1920, III, S. 78).

** Состав стекол (в %)

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_2
RT	75,51	0,17	0,52	8,18	0,04	1,07	14,70	
RII	68,60	0,10	4,18	6,99	0,20	4,82	14,90	0,11
T	65,00	0,16	0,45	11,90	—	—	22,33	0,03
T	75,18	0,41	—	6,23	—	—	18,01	0,03
T	73,38	0,44	—	8,35	—	—	17,57	0,49
T	65,46	0,84	—	17,14	—	—	16,63	—



Продолжитель- ность выщелачи- вания (в мин.)	Na ₂ O		SiO ₂	
	$\frac{m}{1000}$ на 1 дм ²	константа C	$\frac{m}{1000}$ на 1 дм ²	константа C
Стекло RH				
5	26	134	—	—
10	45	200	58	340
30	142	670	97	310
60	206	710	219	800
120	298	740	349	1 010
180	347	670	396	870
Среднее . .	—	600	—	670
Стекла, сваренные в лаборатории				
Стекло T ₁				
15	574	21 600	150	1 500
30	880	25 700	215	1 500
60	1 190	23 700	276	1 300
120	1 660	22 800	470	1 800
180	2 030	22 800	795	3 500
Среднее . .	—	23 300	—	1 900
Стекло T ₄				
15	260	4 500	—	—
30	420	5 900	—	—
60	490	4 000	—	—
120	740	4 600	Качественно 140	—
180	850	4 000		—
Среднее . .	—	4 600	—	—
Стекло T ₇				
15	140	1 300	—	—
30	140	700	45	67
60	240	1 000	90	130
120	330	900	100	90
180	410	900	180	180
Среднее . .	—	1 000	—	120
Стекло T ₉				
15	57	220	—	—
30	68	150	Качественно	—
60	65	70		32
120	107	100		39
180	165	150		100
Среднее . .	—	140	—	60

Выщелачиваемость стеклянного порошка* в зависимости от времени
(Стандартный метод D. G. G.)

Продолжительность выщелачивания (в мин.)	Na ₂ O		SiO ₂		Общая выщела- чиваемость	
	мг	С	мг	С	мг	С
Стекло T ₁						
60	20,8	7,0	4,6	0,35	41,7	28,7
180	32,8	6,0	10,1	0,57	69,2	26,6
300	43,7	6,3	13,8	0,64	89,6	26,6
Среднее . . .	—	6,4	—	0,51	—	27,3
Стекло T ₂						
60	24,4	9,9	3,2	0,17	46,7	36,3
180	42,5	10,0	10,7	0,64	84,9	40,0
300	54,6	9,9	12,6	0,52	105,5	37,0
Среднее . . .	—	9,9	—	0,44	—	37,8

Далее приводим две диаграммы (рис. 2 и 3), на которых нанесены теоретические кривые выщелачиваемости, вычисленные по формуле: $x^2 = C \cdot t$, исходя из среднего значения C , наряду с практически полученными.

Принимая во внимание ошибки опыта при определении химической устойчивости стекла, авторы считают, что полученные константы C хорошо совпадают между собой. Из приведенных диаграмм видно, что при графическом изображении процесса выщелачивания стекла по времени вычисленные кривые хорошо сов-

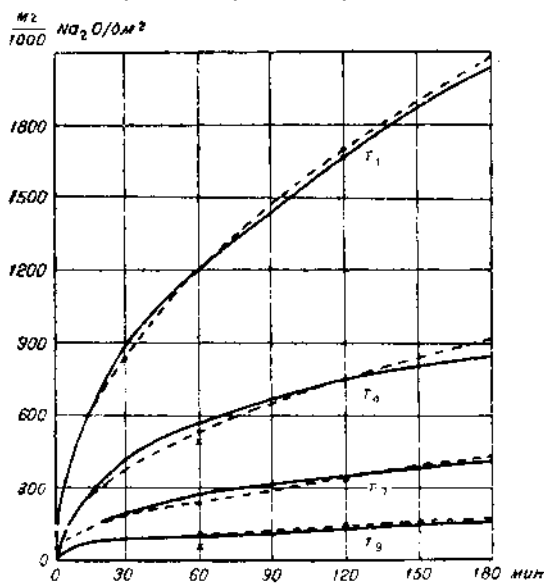


Рис. 2. Сравнение практически найденных и вычисленных кривых зависимости выщелачиваемости от времени:
----- теоретическая парабола;
—— найденная кривая

* Состав стекол (в %)

SiO ₂	CaO	Na ₂ O
65,8	12,0	22,2
68,8	10,0	21,2

падают с практически полученными. Хорошее совпадение кривых получено как для опытов, проведенных по методу Милиуса, так и для опытов, проведенных по методу порошка. Следовательно скорость растворения стекла, или, вернее, выщелачивания его водой, протекает

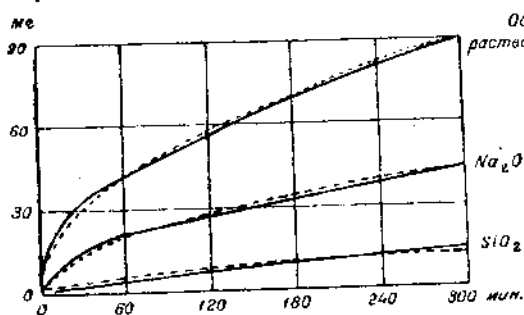


Рис. 3. Выщелачиваемость порошка в зависимости от времени (стандартный метод D. G. G., стекло T₁):

..... теоретическая парабола;
— найденная кривая

Общая растворимость закономерно по уравнению параболы.

Авторы указывают, что в уравнении параболы константа C характеризует ее изгиб; в отношении выщелачиваемости стекла она дает его характеристику: чем больше константа C , тем стекло хуже в смысле химической устойчивости. Ввиду того что в опытах с

промышленными стеклами RT и RH константа C все время возрастает, закон параболы, по нашему мнению, в данном случае не точен.

ПРОВЕРКА ДЕЙСТВИТЕЛЬНОСТИ ЗАКОНА ПАРАБОЛЫ НА РЕЗУЛЬТАТАХ РАННЕЕ ПРОВЕДЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В статье Кеппелера и Вельцоу приводятся также таблицы с константами C , вычисленными по уравнению параболы на основании данных работ Милиуса, Ковуда, Тернера, Титце и др. Титце попытался рассчитать процесс выщелачивания стекол по законам скоростей гетерогенных реакций; он подвергал исследованию только борнокислые и титановые стекла и практически получил ступенчатую кривую, которая однако, если принять во внимание ошибки опыта, хорошо совпадала с теоретически вычисленной параболой, так что основная теория „периодического выщелачивания“, предложенная Титце, на практике не оправдалась.

Ниже приводится в качестве примера одна из данных в статье таблиц. Представленные в табл. 4 константы дают понятие о порядке получаемых при этом чисел.

Таблица 4

Параболические константы C (по данным Милиуса⁴)

Продолжительность выщелачивания (в часах)	Колбы 2	Колбы 6	Колбы 9	Продолжительность выщелачивания (в часах)	Колбы 2	Колбы 6	Колбы 9
1	530	188	129 000	7	413	128	101 000
2	523	180	120 000	8	400	124	100 500
3	450	161	107 500	9	408	121	100 000
4	425	152	107 500	10	413	118	—
5	382	139	105 500				
6	476	132	103 000				
				Среднее C	436	144	108 000

При проверке данных работ Ковуда и Тернера⁸ обнаружилось еще лучшее совпадение вычисленных значений с полученными опытным путем. На основании этого авторы считают, что при помощи параболического закона для процесса разведения стекол представляется возможным, имея в наличии только несколько точно определенных значений выщелачиваемости для известного времени, рассчитать эту величину для любого времени.

ГЛУБИНА РАЗЪЕДАНИЯ СТЕКЛА ВОДОЙ

Кеппелер и Томас—Вельцоу определили, что параболическая функция выщелачиваемости стекла водой дает возможность также судить о глубине разведения его по времени.

Глубину разведаемости (в μ) можно вычислить по формуле:

$$\frac{\text{Количество выщелоченного вещества} \left(\frac{\text{мг}}{1000} \right)}{\text{Поверхность стекла (100 см}^2\text{)} \times \text{плотность} \approx 2,5) \times \% \text{Na}_2\text{O}}$$

Для стекла T_{15} * получается например после 3-часовой обработки водой при 80° (метод Милиуса) наименьшая величина—в $0,7\mu$.

Характер продвижения разведения в глубь стекла был исследован Кеппелером и Томасом—Вельцоу на четырех стеклах, обладавших различной степенью устойчивости; данные представлены в табл. 5.

Таблица 5

Зависимость глубины разведения стекла от времени выщелачивания
(глубина разведения в μ)

Продолжительность разведения (в мин.)	С т е к л о **			
	T_1	T_4	T_7	T_9
15	0,10	0,06	0,032	0,014
30	0,16	0,09	0,032	—
60	0,21	0,11	0,055	0,016
120	0,30	0,16	0,075	0,026
180	0,37	0,19	0,093	0,040

На рис. 4 показана зависимость глубины разведения от времени выщелачивания. Сравнивая эту диаграмму с ранее приведенной, представляющей зависимость выщелачиваемости от времени,

* Состав стекла T_{15} (в %): SiO_2 — 73,2, CaO — 5,0, Na_2O — 21,8.

** Составы стекол T_1 , T_4 , T_7 и T_9 — см. сноску на стр. 17.

ожно видеть однотипность хода кривых, выражающих обе эти зависимости. Следовательно параболические кривые выщелачиваемости дают также характеристику глубины разъедания стекла,

если отдельные составы последних не сильно отличаются по содержанию щелочей.

Цшиммер и Цилш⁴⁸ произвели путем микроскопического исследования измерение глубины разъедания за определенный промежуток времени стекла, близкого по составу к стеклу Т₁₅, и пытались проверить правильность параболического закона.

Подставив в уравнение:

$$x^2 = C \cdot t$$

вместо x толщину разрушенного слоя стекла и вычислив константу C , автор получил следующие значения (табл. 6).

Таблица 6

Зависимость глубины разъедания от продолжительности выщелачивания

Продолжительность разъедания (в часах)	Глубина разъедания (в μ)	Значение C
3	3,12	3,03
6	4,87	3,95
9	6,4	4,55
20	10,8	5,80
24	11,7	5,70
33	14,7	6,50
51	19,2	7,20

Здесь не имеет места даже приблизительное постоянство константы C ; с течением времени она непрерывно и значительно возрастает.

Ввиду того что при этих опытах еще подлежит выяснению воздействие целого ряда факторов, которые могут влиять на этот процесс, авторы оговариваются, что приложимость параболического закона для вычисления глубины разъедания стекла водой нельзя считать окончательно установленной, так как он не во всех случаях оправдывается.

Гребенщиков считает возможным, используя результаты испытаний стекол иодэозиновой пробой Милиуса, вычислить на основании количества выделившегося иодэозина, процентного состава стекла и его удельного веса количество разложившегося стекла с единицы поверхности, а затем и толщину разрушенного слоя.

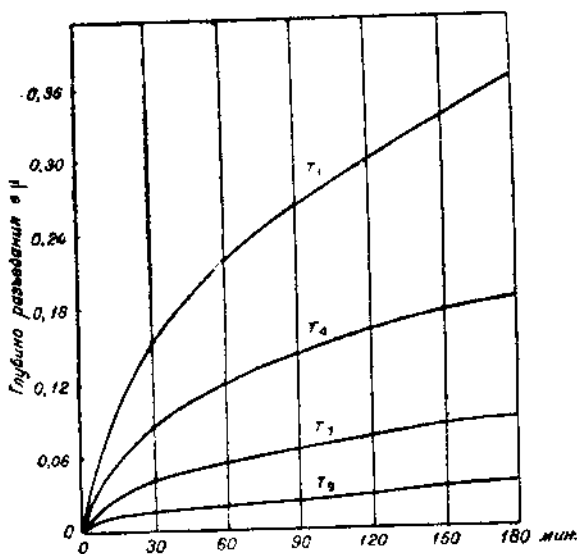


Рис. 4. Зависимость глубины разъедания от времени выщелачивания

Для этого он предлагает воспользоваться следующей формулой:

$$h = 1,14 \frac{p \cdot M}{c \cdot \Delta},$$

где h — толщина слоя в Å, p — натрий иодозина, полученный из опыта, в $\text{мг}/\text{м}^2$, M — средний молекулярный вес щелочей, c — процентное содержание щелочей в стекле, Δ — удельный вес стекла.

Подсчитанная по этой формуле толщина разрушенного слоя для грех стекол оказывается после минутного воздействия влажного эфира равной от 17 до 56 Å. При определении пленки на основании величины эллиптической поляризации при отражении света от поверхности стекла, подвергнутого действию воды, получились величины, близкие к вычисленным, а именно — от 12 до 50 Å.

Вопрос о глубине разъедания стекла водой затрагивается также Иебсенем—Марведелем⁴⁹ в статье, посвященной методике испытания химической устойчивости листового стекла.

В результате исследования серии различных листовых стекол Иебсенем—Марведелем установлено, что выщелачиваемость каждой серии стекол протекает по уравнению параболы до тех пор, пока величина выщелачиваемости не достигнет постоянного значения; последнее зависит от состава стекла и устанавливается для большинства стекол по большей части через 7—9 час. и лишь в некоторых случаях — через 6 или 9 час.

Желая выяснить влияние предварительной обработки стекла кислотой, как это часто принято делать на производстве для улучшения его поверхности, автор исследовал выщелачиваемость стекла при 80°С после предварительной обработки соляной кислотой и до обработки. Получаются две кривых, одинаковый ход которых начинается только с известного момента (обычно через 6—8 час.), как это видно из рис. 5 и табл. 7.

Таким образом в ходе выщелачиваемости каждого стекла с поверхности нужно различать три весьма важных момента:

1. Точка a и соответственно a' — начальное значение выщелачиваемости, обусловленное предварительной обработкой.
2. Точка b отвечает моменту, когда предварительно обработанный слой уже перейден и начинается разъедание непосредственно вещества стекла.

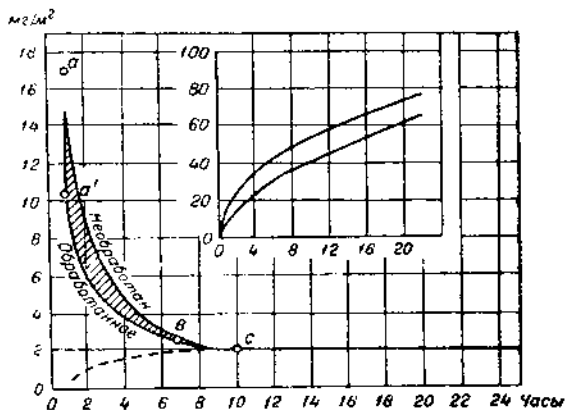


Рис. 5. Кривые выщелачиваемости листового стекла с необработанной поверхностью и после обработки соляной кислотой

Таблица 7

Скорость выщелачиваемости стекла в зависимости от состояния поверхности

Продолжитель- ность выщелачи- ваемости (в часах)	Выщелачиваемость (в мг/л/час)		Продолжитель- ность выщелачи- ваемости (в часах)	Выщелачиваемость (в мг/л/час)	
	Необра- ботанная поверх- ность	Обрабо- танная поверх- ность		Необра- ботанная поверх- ность	Обрабо- танная поверх- ность
1	<i>a</i>	<i>a'</i>		<i>b</i>	
	17,0	10,5	7	2,5	2,5
2	9,0	6,0	8	2,3	2,3
3	6,0	4,5	9	2,2	2,2
4	4,5	3,75		<i>c</i>	
5	3,5	3,3	10	2,0	2,0
6	3,0	2,75	11	2,0	2,0
			12	2,0	2,0

3. Точка с соответствует моменту, после которого разведение протекает без изменений.

Иебсен — Марведель придерживаются того мнения, что недостаточно, как это раньше рекомендовалось, определить выщелачиваемость в первые 3 часа, но необходимо вести этот процесс по крайней мере до точки пересечения кривых для обработанного и необработанного стекла. Можно быть уверенным, что только, начиная с этой точки в (через 6 или 8 час.), результаты отвечают выщелачиваемости самого вещества стекла.

Для некоторых стекол эта точка совпадает с ближайшей, которая обозначена на рис. 5 буквой с. Обычно же только через 2 часа получается значение выщелачиваемости, которое больше уже не изменяется. Это значение выражает, по мнению автора, равновесие между гидролизом стекла и процессом диффузии; последний процесс как более медленный является решающим. Однако следует заметить, что с нашей точки зрения более точным было бы представление не о равновесии, а о равенстве в этой точке скорости диффузии и гидролиза.

На основании данных выщелачивания автор считает возможным определить глубину действия предварительной обработки; например 1 м² стекла весом в 6 кг и толщиной в 2,3 мм ($2,3 \cdot 10^6$ мм) содержит при 12% щелочей 720 г Na₂O. Каждый миллиграмм перешедшей в раствор щелочи означает в данном случае, если пренебречь начальным крутым участком кривой, проникание разложения на

$$\frac{2\,300\,000}{720\,000} = 3,2 \text{ мм} = (3,2 \cdot 10^{-6} \text{ м}).$$

Если предположить, что при непрерывной обработке этого стекла водой в течение продолжительного времени оно будет выщелачиваться с постоянной конечной скоростью в 2 мг/л/час растворившейся щелочи, то для полного разложения этого стекла потребова-

лось бы 360 000 час., или 41 год. Но так как выше было установлено, что действие предварительной обработки кончается только через 6 час., то следует воспользоваться только суммой количеств миллиграммов Na_2O , растворившихся в течение первых 6 час., для пересчета на миллимикроны. Получается глубина воздействия, равная:

$$\frac{2\,300\,000}{17+9+6+4,5+3,5+3} = 54 \text{ мк}$$

для процесса облагораживания, который здесь имеет место.

При процессе ирризации, когда стекло, как говорят, „слепнет“, автор определил, что разведение проникает в глубину на 500 мк.

Так как действие предварительной обработки ограничивается крутым участком кривой, то говорить об улучшении самого вещества стекла не представляется возможным. Надо полагать, что процесс облагораживания увеличивает стойкость поверхности стекла благодаря образованию прочного скелета — устойчивость поверхности делается больше, чем основного вещества стекла (заштрихованный участок на рис. 5).

Кеппелер¹¹¹ указывает, что путем экстраполяции параболической кривой выщелачиваемости можно определить глубину воздействия предварительной обработки; цифры, полученные Кеппелером, совпадают с данными Иебсена — Марведеля.

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА НА КИНЕТИКУ ЕГО ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ

Уже раньше Кеппелером и Томасом — Вельцоу обращалось внимание на то, что для некоторых опытов вычисленная константа C имеет определенный ход, т. е. она в зависимости от времени делается то, больше, то меньше. Это могло иметь место по той причине, что показатель степени в уравнении:

$$x^m = C \cdot t$$

мог иметь значение, равное не точно 2, а отличающееся от этой величины, как это наблюдается при других процессах диффузии.

Объяснение этого явления следует искать в свойствах поверхности стекла, которая, изменяясь под действием формовки и термической обработки, сильно отличается от внутренних его слоев.

В связи с этим короткого промежутка времени выщелачивания уже недостаточно для характеристики химической устойчивости стекла. Параболические константы, вычисленные на основании данных, полученных при продолжительном выщелачивании (например 100 час. или более), могли бы служить характеристикой действительного поведения самого вещества стекла при воздействии на него воды.

Ввиду того что начальные скорости выщелачивания могут повлиять на значения, полученные по истечении более длительных промежутков времени, при вычислении константы C начальное время можно исключить и принимать во внимание только разность

ю времени для двух позднее полученных точек. Если x_1 — значение выщелачиваемости для времени t_1 , x_2 — для времени t_2 , то константа C вычисляется по формуле:

$$x_1^2 = Ct$$

и

$$x_2^2 = Ct_2,$$

откуда

$$C = \frac{x_2^2 - x_1^2}{t_2 - t_1}.$$

Константа C представляет собой двойной параметр параболы, которая проходит через обе точки $x_1 t_1$ и $x_2 t_2$ и нулевая точка которой не всегда совпадает с нулем координат опытной кривой.

Нуль координат вычисленной параболы отвечает времени испытания t , равному нулю. Искомая нулевая точка вычисляется из уравнения:

$$x_2^2 - x_1^2 = C(t_2 - t_1),$$

где $x_1 = 0$; следовательно

$$x_1^2 = 0$$

и

$$t_1 = t_0.$$

Отсюда искомая нулевая точка:

$$t_0 = \frac{Ct_2 - x_2^2}{C}.$$

Если обе нулевые точки совпадают, то это значит, что в момент исследования гидролитические свойства наружной и внутренней поверхностей стекла одинаковы.

Если нуль вычисленной кривой получается справа от практической (рис. 6), это значит, что поверхность обеднена щелочами по сравнению с внутренними слоями стекла. Поверхность ведет себя так, как будто бы она выщелачивалась известное время в аналогичных условиях до того, как началось настоящее протекание опыта. Вычисленное время должно быть укорочено на этот отрезок времени.

Совершенно противоположная картина наблюдается в обратном случае, т. е. когда в поверхностном слое сконцентрировано больше щелочей, чем во внутренней массе стекла. Нуль вычисленной параболы сдвигается тогда влево от практической (рис. 7); например для того, чтобы получить на поверхности концентрацию щелочи, соответствующую более глубоким слоям, стекло нужно было бы выщелачивать в условиях опыта лишних 23 мин. Вычисленное время экстрагирования должно быть удлинено на 23 мин.

Авторы указывают, что химический анализ состава стекла не дает возможности судить о свойствах его поверхности.

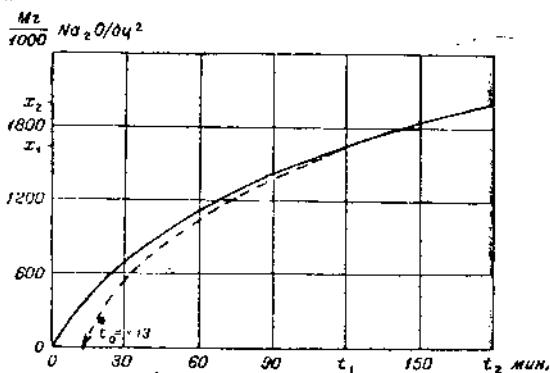


Рис. 6. Влияние свойства поверхности стекла на кинетику его выщелачиваемости

ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТЬ КРЕМНЕКИСЛОТЫ ИЗ СТЕКЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ

С целью проследить закономерность вторичного процесса выщелачивания кремнезема под действием образовавшегося щелочного раствора были сделаны попытки вычислить по уравнению параболы зависимость этого процесса от времени; однако были получены мало совпадающие результаты опытов; установлено, что

на скорость разьедания стекла этот процесс существенного влияния не оказывает.

Для ряда стекол определялось соотношение между продолжительностью выщелачивания и составом выщелоченного раствора. Авторы пришли к заключению что сделать как-либо выводы относительно строения стекла на основании

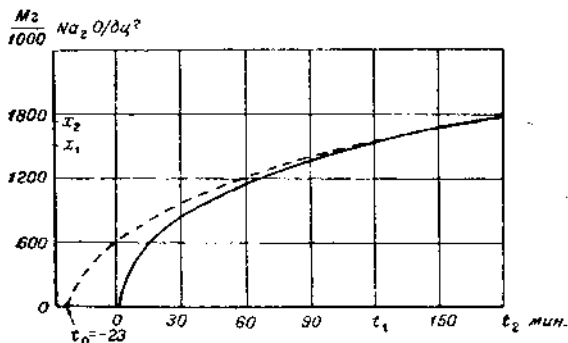


Рис. 7. Влияние свойств поверхности стекла на кинетику его выщелачиваемости

подобных определений не представляется возможным.

В статье Кепелера и Томаса — Вельдоу много внимания уделено также вопросам методического характера, которые будут обсуждаться далее.

3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СТЕКЛА ВОДОЙ

Вопрос о температурной зависимости процесса выщелачивания изучен сравнительно мало. Систематические исследования в широком температурном интервале и на сериях стекол различного состава отсутствуют. Некоторые исходные положения о зависимости между температурой выщелачивания и щелочностью получаемого раствора можно найти в работах Ботвинкина, Кольрауша¹, Пфейфера, Милиуса и Ферстера, а также в работах Ковуда и Тернера и наконец в работе Меллера и Цшиммера⁸³, выдержка из которой приводится ниже.

Кольрауш выщелачивал пять стекол при 10,8; 17,2 и 23,6° и установил значительный прирост удельной электропроводности полученных растворов с повышением температуры выщелачивания. Увеличение электропроводности составляет в среднем 15—30% при повышении температуры на 1° и имеет для различных стекол неодинаковую величину.

Пфейфер², подвергавший стекло выщелачиванию при 10, 20 и 30°, также обнаружил прирост электропроводности около 30% при повышении температуры выщелачивания на 1°. Милиус и Ферстер⁴ выщелачивали колбы из тюрингенского стекла в продолжение 24 час. при 0 и 18° и определяли путем титрования количество перешедшей в раствор щелочи. При 0° в раствор переходило 1,9 и при 18° — 6,4 тысячной доли миллиграмм-эквивалента Na_2O . Средний прирост щелочности при повышении температуры на 1° составлял следовательно 13%. Колбы из одного и того же стекла, выщелачивавшиеся в течение 1 часа при 42 и 80°, отдавали соответственно 9,1 и 153 тысячных доли миллиграмма Na_2O .

При проведении другой серии опытов Милиус и Ферстер выщелачивали различные стекла при 20 и 80° и установили при этом, что соотношение между выщелачиваемостью в холодной и горячей

Таблица 8
Относительная щелочность растворов, полученных при выщелачивании некоторых стекол холодной и горячей водой

№ стекала	Относительная щелочность раствора		Последовательный порядок стекол в отношении химической устойчивости на основании данных выщелачиваемости при 80°
	при 20°	при 80°	
I	II	III	IV
1	I	I	1
2	1,2	4,5	3
3	2,1	3,3	2
4	7,8	10,0	5
5	9,0	11,0	6
6	10,0	18,0	7
7	13,0	9,0	4
8	34,0	23,0	8

воде неодинаково для всех стекол и варьирует весьма сильно. Даже место, занимаемое стеклом в последовательном ряду по степени химической устойчивости, может изменяться при изменении температуры. Об этом свидетельствуют цифры, приведенные в табл. 8.

В столбце II расположены стекла в порядке повышающегося количества выщелоченного вещества при 20°

в столбце III приведены величины щелочности при 80°, отнесенные к цифрам столбца II. Из столбца IV ясно видно, как сильно может сдвигаться последовательный порядок стекол в отношении химической устойчивости при изменении температуры выщелачивания.

Ковуд и Тернер⁸ исследовали колбы из четырех различных сортов стекла при 80, 90, 95 и 100°. Они определяли как щелочность раствора, так и общее количество перешедшего в раствор вещества. Для сравнения полученных данных с результатами ранее проведенных исследований Кольрауша, Милиуса и Ферстера авторы интересовались в первую очередь влиянием температуры на щелочность полученного раствора. Результаты их опытов приведены в табл. 9. Продолжительность действия воды составляла во всех случаях 24 часа. Исследованию были подвергнуты различные типы стекол: стекло А — натриево-кальциево-алюмо-боросиликатное; стекло В — натриево-цинково-алюмо-боросиликатное; стекло С — кавалье и стекло D — обычное натриево-кальциево-кремнеземное.

Таблица 9
Щелочность растворов (в миллиграмм-эквивалентах Na₂O),
полученных выщелачиванием стекла при температуре между 80 и 100°
(По Ковуду и Тернеру)

Температура (в °C)	Стекло А	Стекло В	Стекло С	Стекло D
100	0,68	0,62	0,68	9,6
95	0,31	0,31	0,37	2,2
90	0,18	0,15	0,18	1,2
80	—	—	—	0,8

Меллер и Цшиммер считают, что характер изменения щелочности раствора в зависимости от температуры определяется свойством данного сорта стекла. Это подтвердилось также при дальнейших измерениях. Во всяком случае с точки зрения практического применения того или иного стекла весьма важно знать, как изменяется его выщелачиваемость с температурой, другими словами, какова величина среднего температурного коэффициента выщелачиваемости.

Авторы вычисляют средний температурный коэффициент выщелачиваемости стекол, исходя из следующего.

Пусть с любой поверхности стекла выделяется в раствор в течение определенного времени и при известной температуре M мг щелочи и

$$M = f(t);$$

тогда истинный температурный коэффициент K_0 выразится через дифференциал:

$$K_0 = \frac{dM}{dt}.$$

Для практических целей достаточно определять „средние“ температурные коэффициенты выщелачиваемости K для определенного температурного интервала:

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = KM_0,$$

где K —средний температурный коэффициент выщелачиваемости; он выражает ожидаемое с повышением температуры на 1° увеличение выщелачиваемости в пределах определенного температурного интервала при начальном значении $M_0 = 1$.

В табл. 10 приведены значения K в температурных интервалах $80-90$ и $90-100^\circ$, полученные для стекол, исследованных Ковудом и Тернером; последние определяли общее количество перешедшего в раствор вещества, а также количество выделившихся щелочей.

Таблица 10

Средние температурные коэффициенты выщелачиваемости
стекала
(По Ковуду и Тернеру)

Температурный интервал (в $^\circ\text{C}$)	Стекло А	Стекло В	Стекло С	Стекло D
90—100	0,27	0,31	0,27	0,69
80—90	—	—	—	0,05

Хотя наблюдаемый Ковудом и Тернером температурный интервал сравнительно невелик, однако устойчивость стекла даже в пределах этого небольшого интервала изменяется настолько сильно, что можно сделать заключение о дальнейшем ходе кривых, выражающих соотношение между общим количеством стекла, перешедшего в раствор, и количеством растворившихся щелочей. Если взять отношение этих величин, выраженных в эквивалентных количествах Na_2O , то получатся результаты, представленные в табл. 11.

Таблица 11

Отношение между общей растворимостью стекла и количеством перешедших в раствор щелочей при различных температурах
(По Ковуду и Тернеру)

Температура (в $^\circ\text{C}$)	Стекло А	Стекло В	Стекло С *	Стекло D
100	7,4	6,5	8	5,9
95	7,8	6,5	6,5	6,5
90	7,8	6,7	5,6	6,3

* Стекло содержит калий.

Цифры табл. 11 показывают, что, несмотря на весьма различный химический характер этих четырех стекол и несмотря на значительно усиливающееся разрушение их с повышением температуры, отношение общей растворимости стекла к количеству выделившейся щелочи (в эквивалентах Na_2O) остается почти постоянным. Ненормальным кажется только увеличение этого отношения с повышением температуры у стекла С, что объясняется присутствием в этом стекле наряду с окисью натрия окиси калия. Но даже и для этого стекла разница в отношении общего количества перешедшего в раствор вещества к количеству выделившихся щелочей невелика, если учесть сильно увеличивающееся разрушение стекла с повышением температуры. Если на основании работы Ковуда и Тернера нельзя сделать определенного заключения, что соотношение между общим разрушением стекла и выделением в раствор щелочей остается постоянным до комнатной температуры, то все же надо считать, что для горячей воды это имеет место в пределах довольно большого температурного интервала.

Во всяком случае можно считать весьма вероятным, что для стекол системы окись натрия — окись кальция — кремнезем температурные коэффициенты выщелачиваемости при высоких температурах близко совпадают с температурным коэффициентом общей растворимости независимо от химического состава стекла. Определенное же при одинаковой температуре соотношение между общим количеством растворившегося стекла и количеством перешедших в раствор щелочей, напротив, сильно зависит от состава стекла, как показали в своих исследованиях Милиус и Ферстер.

4. ЗАВИСИМОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛА ОТ ЕГО СОСТАВА И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Какие же основные факторы определяют химическую устойчивость того или иного стекла? Решающими являются при этом два фактора:

- а) состав стекла и
- б) термическая обработка его.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТЕКЛА НА ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬ

Как уже установлено выше, при рассмотрении механизма разъедания стекла, выщелачивание его связано, с одной стороны, с переходом имеющихся иногда в наличии свободных окислов в гидроокиси (гидратация), а с другой стороны, главным образом с расщеплением силикатов, боратов и т. д. водой (гидролиз), причем в обоих случаях образуются более или менее растворимые в воде гидраты окислов. Оба процесса — и гидратация и гидролиз — изменяются при замещении в стекле некоторого числа молей какого-нибудь окисла равным числом молей другого, например при замещении без изменения в остальном молярного состава стекла CaO на PbO . Помимо того на выщелачиваемость стекла влияет также и молярное соотношение одних и тех же окислов, находящихся в стекле.

если например известково-натриево-кремнеземное стекло в одном случае содержит 1CaO , $0,5\text{Na}_2\text{O}$ и 4SiO_2 , а в другом— 1CaO , $1\text{Na}_2\text{O}$ и 6SiO_2 , то химическая устойчивость их будет различна.

Кеппелер²¹⁴ различает поведение в стекле свободных и связанных окислов. Свободные окислы сильно отличаются друг от друга по своему отношению к воде. Стремление окиси к „гидратации“, или „сродство“ окиси к воде, непостоянно для различных окислов. Было бы весьма важно, указывает Кеппелер, иметь численное значение, характеризующее ту силу, с которой окись стремится гидратироваться. Точной мерой этой величины является изменение „свободной энергии“, которое происходит при процессе гидратации данного окисла. Так как свободная энергия этого процесса неизвестна, то ее можно заменить в грубом приближении „теплотой гидратации“; последняя будет идти в первом приближении параллельно сродству окисла к воде. Последовательное расположение главнейших стеклообразующих окислов по величинам теплот гидратации приведено в табл. 12.

Таблица 12

Теплоты гидратации и растворимости стеклообразующих окислов

Окисел	Формула	Молекуляр- ный вес	Теплота гидратации (в кал/моль)	Раствори- мость (в 1 млн 100 : воды)
Окись калия	K_2O	94,2	42 100	76 700
„ натрия	Na_2O	62,0	35 500	65 800
„ бария	BaO	153,4	22 260	2 850
„ стронция	SrO	103,5	17 700	580
„ кальция	CaO	56,1	15 540	151
„ свинца	PbO	223,2	?	17
„ магния	MgO	40,3	5 400	0,89
„ цинка	ZnO	81,0	—2 400	0,13
Борный ангидрид	B_2O_3	69,8	16 800	2 360
Кремнезем	SiO_2	60,3	Неизвестна	Очень низка

Табл. 12 позволяет судить о поведении находящихся в стекле свободных окислов по отношению к воде. Связанные в силикатах окислы выделяются в виде гидроокисей вследствие гидролитического расщепления. Таким образом можно заключить, что *скорость выщелачивания стекла растет параллельно растворимости в воде находящихся в нем окислов* (правило Фауста). Так например по растворимости окислов калиевые стекла должны легче подвергаться разъеданию, чем натриевые, что имеет место в действительности.

Конечно это правило не является строгим законом, отвечающим всем случаям. Однако поскольку правило Фауста выработано по отношению к составам, довольно близким между собой, оно дает порядок изменения химической устойчивости стекол при замене одного окисла другим в равномолекулярных отношениях. Точных

количественных указаний для решения вопроса об изменении химической устойчивости стекол в зависимости от изменения их состава это правило не дает.

Величины растворимости отдельных стеклообразующих окислов, приведенные в табл. 12, были бы действительны, если бы окислы находились в стекле в свободном состоянии. Но в связи с тем, что, согласно новейшим взглядам на строение стекла, они связаны в виде сложных силикатов, на практике часто наблюдаются серьезные противоречия. В качестве одного из характернейших примеров такого противоречия можно привести поведение борного ангидрида. Судя по его растворимости в воде (2360 мг), он должен был оказывать в отношении химической устойчивости отрицательное действие, в то время как из практики известно, что наилучшие сорта химической посуды „Пирекс“ содержат около 11% B_2O_3 . Благоприятное действие борного ангидрида некоторые авторы объясняют вероятным образованием кремнекислых боратов, характеризующихся большой устойчивостью по отношению к воде. Кеппелер, изучивший влияние B_2O_3 на химическую устойчивость целого ряда различных стекол, установил, что с возрастанием процентного содержания борного ангидрида за счет SiO_2 выщелачиваемость увеличивается. Если тем не менее при наличии в стекле борного ангидрида достигается улучшение стойкости стекол, то это следует отнести, как указывает Кеппелер, за счет повышенного содержания SiO_2 ; однако такие стекла можно сплавить лишь при участии борного ангидрида, так как иначе они были бы слишком топлавкими.

Изучение влияния различных стеклообразующих окислов на химическую устойчивость практических стекол посвящено довольно значительное количество экспериментальных работ, на некоторых из которых мы остановимся.

Влияние щелочей

На основании вышеизложенного материала по изучению механизма разъедания стекол можно прийти к совершенно естественному выводу, что увеличение содержания щелочей в стекле должно оказывать неблагоприятное действие на его химическую устойчивость. Факт этот общеизвестен.

По изучению сравнительного влияния окиси натрия и калия на химическую устойчивость стекол был проведен ряд исследований. Из них представляют интерес результаты, полученные Одкиным и Тернером⁶¹ при изучении сравнительного действия окиси натрия и калия в свинцовых стеклах. Они установили, что некоторые свинцовые стекла скорее разрушаются под действием пара, чем воды. Натриево-калиевые стекла, в которых окиси натрия и калия присутствуют в эквивалентных количествах, обладают гораздо большей устойчивостью, чем стекла, содержащие равное количество одного какого-либо из этих окислов, так что предпочтительно вводить в стекло их смесь.

Карманс⁷⁹ в работе о свойствах свинцовых стекол как функции их состава изучал способность к образованию пятен и вы-

щелачиваемость ряда свинцовых стекол и установил следующее:

1. Относительное повышение количества щелочей сильно повышает как способность к образованию пятен, так и выщелачиваемость.

2. Замена всей окиси калия окисью натрия мало влияет на способность к образованию пятен, но сильно понижает выщелачиваемость. Замещение половины окиси калия окисью натрия оказывает весьма благоприятное действие в отношении понижения выщелачиваемости. Это подтверждает вышеприведенный взгляд о целесообразности совместного введения данных окислов.

3. Увеличение содержания кремнезема повышает химическую устойчивость стекол.

Влияние щелочноземельных окислов

Большая специальная работа по изучению влияния различных окислов в стекле на его химическую устойчивость была проведена Димблеби и Тернером. Они произвели систематическое

исследование стекол трехкомпонентной системы типа $6\text{SiO}_2 \cdot (2-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO}$, R_2O_3 или RO_2 . Изучено было действие следующих окислов: окиси бария, кальция, свинца, магния, цинка, циркония и титана — и наконец действие борного ангидрида. Испытание химической устойчивости полученных стекол производилось по методу порошка Тернера; мерой выщелачиваемости стекла служил процент потери в весе стекла или щелочность раствора, определявшаяся посредством титрования 0,01N раствором HCl . Определялась также химическая устойчивость исследованных стекол по отношению к 20,24%-ной соляной кислоте и 2N растворам Na_2CO_3 и NaOH .

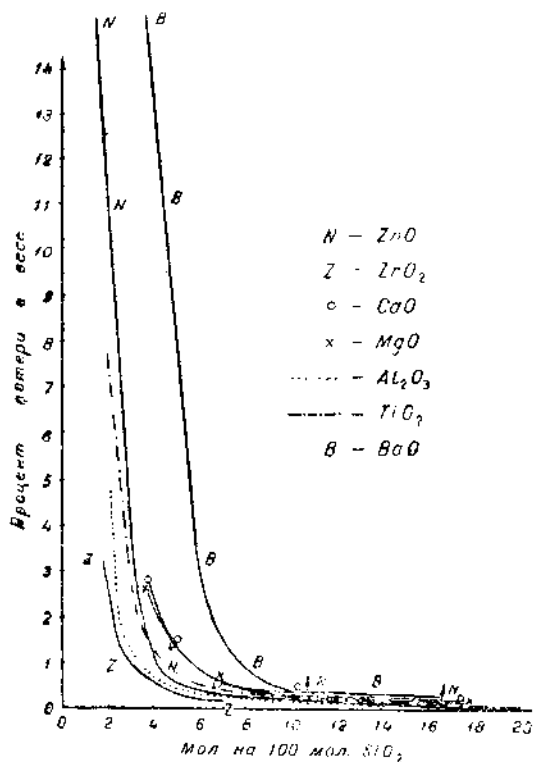


Рис. 8. Выщелачиваемость стекол различного состава в воде

Не останавливаясь на отдельной характеристике влияния на химическую устойчивость каждого окисла, можно ограничиться рассмотрением основных выводов и некоторых кривых из работы

Димблеби и Тернера. Приведенные кривые (рис. 8, 9, 10 и 11) дают достаточное представление о сравнительном действии данных окислов при введении их в состав стекла в равномолекулярных количествах.

В смысле повышения химической устойчивости стекла изученные окислы располагаются в следующем порядке:

а) По отношению к воде — окиси циркония, алюминия, титана, цинка, магния, свинца и кальция и на последнем месте — окись бария.

б) По отношению к соляной кислоте — окиси циркония, алюминия, цинка, кальция, титана, свинца, магния и бария.

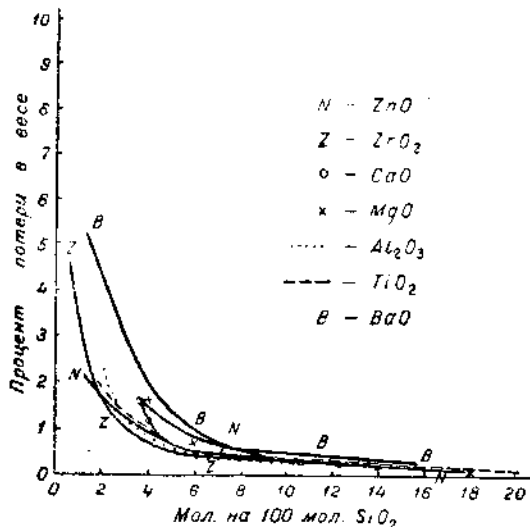


Рис. 9. Устойчивость стекол различного состава по отношению к соляной кислоте

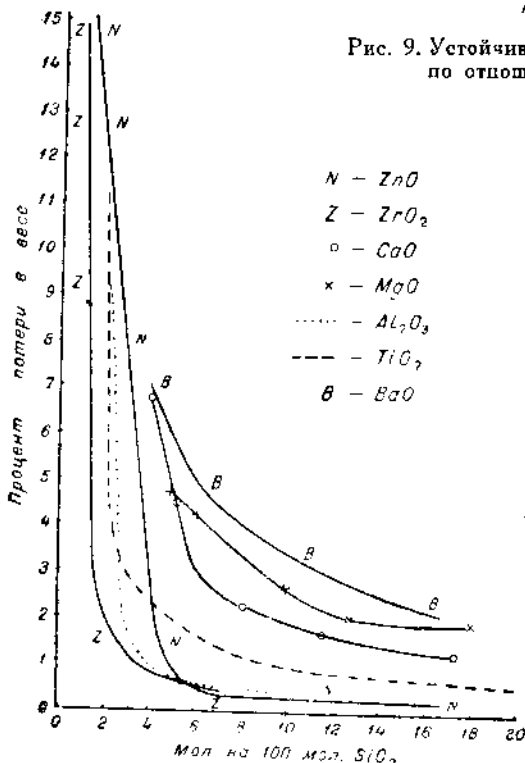


Рис. 10. Устойчивость стекол различного состава по отношению к раствору 2N Na_2CO_3

в) По отношению к воде. Окись циркония играет здесь, как и в других случаях, ведущую роль, давая наибольший эффект; кривые для окиси алюминия, титана и цинка пересекаются между собой, и действие этих окислов в зависимости от их содержания в стекле различно. При содержании их до 3 мол. на 100 мол. SiO_2 не наблюдается разницы между действием окиси алюминия, титана и цинка. При содержании около 5 мол. действие окиси алюминия и цинка одинаково, причем для обоих этих окислов оно заметно лучше, чем для титана. Начиная с 6 мол. и выше, наиболее благоприятное действие оказы-

вает окись цинка. Наихудшими из всей серии оказались стекла с окисью бария, затем следуют стекла с окисью свинца, хотя первые члены магнезиальной серии оказались более разведными, чем свинцовые стекла.

Стекла с окисью кальция оказались более устойчивыми, чем баритовые, свинцовые и магнезиальные.

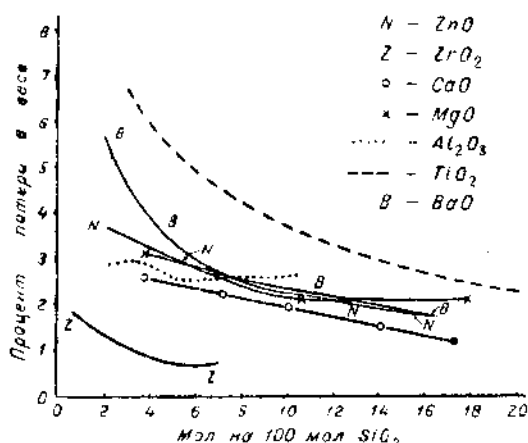


Рис. 11. Устойчивость стекол различного состава по отношению к 2N раствору NaOH

г) По отношению к едкому натрию.

Для действия этого реагента наиболее характерны высокая устойчивость циркониевых стекол, слабая устойчивость титановых стекол и сравнительно удовлетворительное поведение стекол с окисью кальция. Стекла, содержавшие окись алюминия, оказались по отношению к раствору NaOH менее устойчивыми, чем к другим реагентам. Окись цинка занимает приблизительно промежуточное положение между наиболее и наименее эффективными

окислами. Действие окиси свинца слабее, чем окиси кальция.

В качестве общего вывода авторы установили, что эффективность отдельных окислов в смысле повышения химической устойчивости стекла различна в зависимости от того реагента, действию которого стекло подвергается. Особое положение занимает только окись циркония: стекла, содержащие этот окисел, являются устойчивыми по отношению ко всем четырем реагентам. Стекла с высоким содержанием этого компонента трудно провариваются; однако применение их можно рекомендовать для производства химической посуды. Благоприятное действие оказывают во всех случаях окись цинка и окись алюминия. Стекла с окисью титана занимают среднее положение, за исключением действия едкого натрия, по отношению к которому эти стекла ведут себя наихудшим образом.

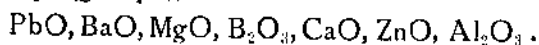
Из окислов щелочноземельной группы было особо изучено Кеппелером сравнительное действие на химическую устойчивость стекла окисей бария, стронция и кальция в стеклах состава $1\text{Me}_2\text{O} \cdot 1\text{MeO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Результаты многочисленных опытов показали, что в каждой серии стекол с одинаковым молекулярным составом выщелачиваемость стекла уменьшается от бария к стронцию и от стронция к кальцию. Так например у стекол состава $1,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{RO} \cdot 6\text{SiO}_2$ она падает с 415 у бариевого стекла до 159 у стронциевого и наконец до 42,4 — у кальциевого; у стекол состава $1\text{Na}_2\text{O} \cdot$

. $1\text{RO} \cdot 6\text{SiO}_2$ имеем: 134 — для бариевого, 31 — для стронциевого и 7,4 — для кальциевого стекол.

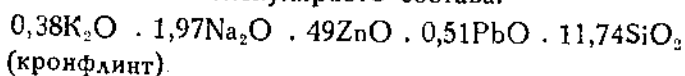
Педдль установил, что стекла располагаются по химической устойчивости в обратном порядке, т. е. бариевые стекла лучше стронциевых, а эти последние лучше кальциевых.

Энс располагает окислы по устойчивости, сообщаемой ими стеклам, в следующий ряд:



Замена окиси калия окисью натрия вызвала в опытах Энса общее понижение химической устойчивости.

Жуковский¹¹² изучал влияние различных окислов на некоторые физико-химические свойства в том числе и химическую устойчивость стекла молекулярного состава:



В данном стекле 3 и 6% SiO_2 замещались различными окислами. В результате Жуковский установил, что «если расположить отдельные окислы в последовательном порядке по силе их действия на изменение химической устойчивости, то можно заметить, что порядок их следования при 3 и 6% будет различен. *Никакой строгой пропорциональности между количеством введенного окисла и химической устойчивостью стекла не существует*», что видно из табл. 13.

Таблица 13

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3%	Na_2O	As_2O_3	K_2O	Sb_2O_3	PbO	MgO	BaO	Al_2O_3	CaO	ZnO	B_2O_3
6%	Na_2O	—	K_2O	PbO	Sb_2O_3	BaO	ZnO	CaO	Al_2O_3	B_2O_3	MgO

Таким образом можно установить, что в результатах последних рассмотренных работ наблюдаются определенные противоречия, объяснение которых представляется пока затруднительным. Возможно, что разницу в результатах следует отнести за счет различия методик, применяемых при исследовании стекол, а также за счет различия составов основных стекол, применявшихся отдельными авторами.

Влияние окиси магния

Димблеби и Тернер в указанных выше работах изучали также и влияние на химическую устойчивость окиси магния. Они определили, что MgO весьма сильно повышает химическую устойчивость стекла. Вода оказывает на магниевые стекла, так же как и на кальциевые, более сильное действие, чем раствор HCl . Стекла с 5—6% MgO достаточно устойчивы для обычных целей. При содержании 8,45 и 9,3% MgO получают химически устойчивые

стекла. Сравнение выщелачиваемости магниевых и кальциевых стекол показывает, что MgO повышает химическую устойчивость больше, чем CaO .

Педдль⁶¹ исследовал методом порошка влияние MgO на химическую устойчивость стекла и пришел к выводу, согласующемуся с данными предыдущих авторов, что MgO оказывает более благоприятное действие, чем CaO .

Совершенно иное влияние MgO на химическую устойчивость трехкомпонентных стекол установил Энс. Он исследовал методом порошка стекла типа: $82\% (SiO_2 + MgO) + 18\% Na_2O$, в которых SiO_2 систематически замещал MgO . Примерно до $10\% MgO$ оказывало благоприятное действие, а при большем его содержании химическая устойчивость стекол уменьшалась. Сравнение влияния MgO и CaO показало, что стекла, содержавшие CaO , оказались, наоборот, более устойчивыми, чем стекла с MgO . Такое расхождение с результатами, полученными другими авторами, Энс объясняет различными условиями опыта, что подтвердилось при проведенных им контрольных определениях в условиях Педдля. Помимо того Энс изучил также химическую устойчивость некоторых четырехкомпонентных стекол.

В основном стекле состава: $67\% SiO_2$, $18\% Na_2O$ и $15\% (CaO + MgO)$ — окись кальция систематически замещалась через каждые 3% окисью магния; при этом химическая устойчивость значительно уменьшалась.

Таким образом, как и в трехкомпонентных стеклах, окись магния оказывает менее благоприятное действие, чем окись кальция.

Не лишено интереса также исследование влияния MgO на химическую устойчивость четырехкомпонентных стекол, проведенное Заком⁶².

Для изучения были взяты 6 основных известково-натриевых стекол в технической области этой системы. В этих стеклах CaO замещалось $1, 3, 5$ и $10\% MgO$; в одной серии стекло состава: $74\% SiO_2$, $11\% CaO$ и $15\% Na_2O$ — произведено было одновременное замещение SiO_2 на CaO и CaO — на MgO . При этом в каждом стекле, в котором CaO замещалась MgO , одновременно SiO_2 замещался Al_2O_3 .

На основании испытания сваренных стекол видоизмененным методом порошка Тернера Заком установлено, что при замещении Na_2O на MgO последняя оказывает весьма благоприятное действие; при замене CaO на MgO до определенного предела ($3-5\%$) химическая устойчивость во всех исследованных стеклах уменьшается, повышаясь при замещении большего количества CaO .

Характерное влияние Al_2O_3 сохраняется и при одновременном замещении CaO на MgO и SiO_2 ; при этом в отдельных сериях сохраняется влияние MgO .

Обнаруженное характерное влияние MgO и Al_2O_3 имело место и при определении других физико-химических свойств аналогичных стекол и очевидно связано, по мнению Зака, с имеющими место структурными изменениями.

Маури изучал химическую устойчивость цинксодержащих стекол по отношению к перегретому пару и определил, что эти стекла являются в данном случае малоустойчивыми. Бейли⁷⁷ подверг критике работу Маури и нашел, что его опыты лишь ориентировочны и на основании их нельзя сделать количественного заключения о действии этого компонента.

Безбородов также исследовал сравнительное действие окиси цинка и окиси кальция на химическую устойчивость стекол. В качестве основного стекла было взято натриево-калиево-кальциевое стекло с небольшим содержанием глинозема и борного ангидрида. Стекла исследовались по методу Бюро стандартов и методу лаборатории завода „Дружная Горка“; испытание производилось по отношению к воде, $1N$ H_2SO_4 , $0,5N$ $NaOH$, $0,5N$ Na_2CO_3 и $0,5N$ Na_2HPO_4 .

Автором установлено, что при увеличении содержания окиси цинка за счет окиси кальция химическая устойчивость стекол по отношению к воде и раствору $NaOH$ уменьшается; по отношению к серной кислоте наблюдается обратное явление. Устойчивость стекол по отношению к фосфорной кислоте также меньше у цинковых стекол, чем у кальциевых, при равном их содержании в стекле; наконец по отношению к раствору соды введение больших количеств окиси цинка оказывается более благоприятным, чем введение окиси кальция. Автор приходит к заключению, что дать в общей форме характеристику действия этого окисла не представляется возможным.

Данные об изменении химической устойчивости стекла при введении в его состав окиси цинка можно найти также в работе Черняка⁹⁸. Он определил по методу порошка Тернера химическую устойчивость серии стекол состава: $(SiO_2 - x)\% - x\% ZnO - 15\% Na_2O$, причем содержание цинка составляло от 5 до 50%; стекла испытывались по отношению к воде, $2N$ Na_2CO_3 и 20,24%-ной HCl . Полученные данные показали, что химическая устойчивость по отношению к воде растет с увеличением содержания ZnO , достигая максимума при 20% ZnO ; по отношению к Na_2CO_3 и HCl наблюдалось, наоборот, уменьшение устойчивости с возрастанием содержания ZnO . При воздействии HCl уже при 30% ZnO в стекле начинается распад (до 3% потери в весе), и при 45% ZnO стекло совершенно разлагается даже на холоду, образуя осадок аморфной кремнекислоты. При действии $2N$ раствора соды этот распад начинается также у стекол с 30% ZnO , но разрушение протекает несколько иначе; зерна становятся мутно-белыми и хрупкими, превращаясь в мелкий порошок, легко растираемый пальцами.

Резкое понижение химической устойчивости, начиная со стекол указанного состава, свидетельствует о том, что этот состав вероятно лежит близ эвтектики, что вполне согласуется с резким изменением и других физико-химических свойств в области тех же составов.

Из кривых, выражающих зависимость химической устойчивости от состава стекол: $(SiO_2 - x)\% - x\% ZnO - 10\% Na_2O$, следует

также, что минимум выщелачиваемости в зависимости от процента содержания окиси цинка лежит в пределах 10—11% ZnO , что вполне согласуется с выводами других авторов относительно влияния ZnO на химическую устойчивость ряда других стекол.

Влияние окиси свинца

Вопрос о влиянии окиси свинца на химическую устойчивость стекол заслуживает исключительного внимания в связи с тем, что окись свинца является необходимой и весьма важной составной частью большой группы стекол — оптических.

Кольрауш исследовал методом электропроводности выщелачиваемость ряда оптических стекол различных сортов и с различным содержанием PbO . Наибольший интерес представляет его заключение о том, что силикат свинца $PbO \cdot SiO_2$ можно охарактеризовать как „не изменяемый водой“, несмотря на отсутствие в нем какого бы то ни было избытка кремнезема. Этим свойством он обязан чрезвычайно незначительной растворимости окиси свинца в воде.

Далее имеется указание Ковуда и Тернера о том, что с повышением содержания окиси свинца устойчивость стекла по отношению к воде увеличивается, а по отношению к кислотам и щелочам — понижается.

Карманс в работе, о которой упоминалось выше, установил, что *как способность к образованию пятен не зависит от абсолютного содержания PbO , так и выщелачиваемость не зависит от абсолютного содержания щелочей*, но что оба эти свойства в значительной степени обуславливаются соотношением остальных компонентов в стекле. В своих опытах Карманс постепенно изменял состав стекла от 100% $K_2O \cdot 6 SiO_2$ или $Na_2O \cdot 6 SiO_2$ до 100% $PbO \cdot SiO_2$.

Среди многих других опубликованных работ по изучению свинцовых стекол конкретные указания относительно специального влияния окиси свинца на химическую устойчивость встречаются редко:

Влияние других стеклообразующих окислов

Влияние окиси алюминия

До последнего времени существует общепринятое мнение, что введение Al_2O_3 в стекло во всех случаях повышает его химическую устойчивость. Тернер и Димблеби⁷⁸ исследовали влияние глинозема на химическую устойчивость стекла при введении Al_2O_3 в количестве от 3 до 13% и установили, что практически пригодные стекла получают при введении 8,96% Al_2O_3 .

При введении Al_2O_3 в количестве 10,71 и 12,69% получается хорошее бутылочное стекло; глинозем вообще имеет совершенно исключительное значение в бутылочном производстве.

Влияние Al_2O_3 на химическую устойчивость стекла было также изучено Энсом⁸⁵; Al_2O_3 вводился за счет SiO_2 в стекло типа: 82% $(SiO_2 + Al_2O_3) + 18\% Na_2O$. Из целого ряда изученных им окислов наиболее благоприятное действие оказывал Al_2O_3 .

Определение химической устойчивости ряда глиноземистых стекол было произведено Кеппелером⁸¹. В известково-натриевых стеклах SiO_2 замещался 10 и 15 молями Al_2O_3 ; химическая устойчивость определялась ганноверским методом порошка. При замещении в стеклах, не содержащих Al_2O_3 , 15 молей SiO_2 на Al_2O_3 , растворимость довольно значительно уменьшается; в случае замещения 10 молей Al_2O_3 оказывает более слабое действие. Характерно, что чем хуже исходное стекло, тем сильнее сказывается благоприятное действие окиси алюминия. Так например, если выщелачиваемость стекла равна 2500 мг, то при замещении 10 молей SiO_2 окисью алюминия она понижается до 63 мг, а при 15 молях — до 50 мг, в то время как при выщелачиваемости исходного стекла, равной 25 мг, она соответственно уменьшается только до 12 и 9 мг.

Влияние окиси алюминия на химическую устойчивость стекла изучалось также Китайгородским и Ланде⁸². Они исследовали 15 стекол основного молекулярного состава: $6,9\text{SiO}_2 \cdot 1\text{CaO} \cdot 1,3\text{Na}_2\text{O}$ или $75\% \text{SiO}_2 \cdot 10\% \text{CaO} \cdot 15\% \text{Na}_2\text{O}$. В первых семи опытах глиноземом замещали 1, 3, 5, 7, 9, 11 и 13% кремнезема, оставляя неизменными количества RO и R_2O . В дальнейшем, когда выяснилось очень резкое изменение химической устойчивости стекла в связи с заменой SiO_2 на Al_2O_3 , интервалы были уменьшены, и, начиная со стекла N13, количество вводимого Al_2O_3 увеличивали на 1% в каждом последующем стекле.

Химическая устойчивость всех сваренных стекол испытывалась по отношению к воде, 20,24%-ной соляной кислоте, а также к 2N растворам едкого натра и соды. Испытание проводилось по методу Тернера; выщелачиваемость определялась по потере в весе стеклянного порошка. Результаты испытаний приведены в табл. 14.

Таблица 14
Влияние Al_2O_3 на химическую устойчивость стекол

Содержание в стекле Al_2O_3 (в %)	Потеря в весе (в г)				Содержание в стекле Al_2O_3 (в %)	Потеря в весе (в г)			
	H_2O	20,24%-ная HCl	2N NaOH	2N Na_2CO_3		H_2O	20,24%-ная HCl	2N NaOH	2N Na_2CO_3
0	0,063	0,075	1,187	0,749	14	0,037	10,826	1,376	0,320
1	0,054	0,077	1,250	0,604	15	0,038	5,810	1,355	0,297
3	0,036	0,164	1,090	0,272	16	0,038	1,666	1,406	0,346
5	0,060	0,066	1,136	0,336	17	0,043	10,883	1,697	0,311
7	0,032	0,050	1,141	0,407	18	0,048	25,180	1,822	0,609
9	0,042	0,324	1,245	0,378	19	0,056	32,742	2,300	0,600
11	0,044	0,182	1,346	0,272	20	0,034	38,764	2,418	0,705
13	0,039	12,786	1,406	0,256					

При содержании окиси алюминия до 13% стекла с точки зрения химической устойчивости могут считаться удовлетворительными; наилучшим является стекло с 3% глинозема.

При 13% глинозема растворимость стекла в соляной кислоте резко возрастает, тогда как растворимость в трех остальных реа-

гентах почти не изменяется по сравнению с предыдущими стеклами. При 15% Al_2O_3 растворимость стекла в соляной кислоте резко падает с 12 до 5%. Стекло с 16% Al_2O_3 снова показывает резкое уменьшение растворимости в соляной кислоте, и его можно считать с точки зрения химической устойчивости удовлетворительным. При 17% глинозема получается опять резкий максимум для соляной кислоты; при дальнейшем увеличении содержания глинозема растворимость стекол в соляной кислоте непрерывно возрастает, достигая в стекле с 20% Al_2O_3 —38%, что свидетельствует о полном распаде стекла.

На основании своих опытов Китайгородский и Ланде пришли к выводу, что окись алюминия, входя в соединение с кремнекислотой, дает целый ряд сложных алюмосиликатов, химическая устойчивость которых зависит всецело от структуры или взаимного расположения элементов этого сложного комплекса.

В Институте стекла была проведена в 1935 г. Ботвинкиным и Голбой работа по изучению химической устойчивости высокоглиноземистых стекол, содержание Al_2O_3 в которых варьировало от 10 до 25%. Результаты испытаний этих стекол по отношению к воде, проведенные по ускоренному методу порошка, разработанному автором этой книги, показали, что все эти стекла являются весьма устойчивыми по отношению к воде и принадлежат к первому гидrolитическому классу: они могут найти применение на практике как стекла, высокоустойчивые по отношению к воде и щелочам.

Зак⁹⁹ исследовал шесть основных известково-натриевых стекол путем систематического замещения CaO на 1, 3, 5 и 10% MgO , а также 1, 3, 5, 10 и 15 SiO_2 на Al_2O_3 . При замещении до 2% SiO_2 на Al_2O_3 химическая устойчивость стекла значительно увеличивается, а затем начинает уменьшаться, достигая второго перегиба при 5% Al_2O_3 ; при дальнейшем замещении кремнезема окисью алюминия химическая устойчивость стекла снова возрастает, достигая своего предела примерно при 12% Al_2O_3 .

Наиболее сильное положительное действие Al_2O_3 Зак наблюдал при введении последнего в сравнительно небольшом количестве. При содержании 5% Al_2O_3 химическая устойчивость основного безглиноземного стекла увеличивалась уже очень мало.

Из многоглиноземистых стекол наиболее устойчивыми оказались те, у которых содержание глинозема составляло около 12%.

Влияние борного ангидрида

Влияние борного ангидрида на выщелачиваемость стекол изучалось Димблеби и Тернером в работе, о которой говорилось выше. Они исследовали две серии стекол, состав которых отвечал общим формулам: $(80-x)\%$ SiO_2 , $x\%$ B_2O_3 , 20% Na_2O и $(90-x)\%$ SiO_2 , $x\%$ B_2O_3 и 10% Na_2O . B_2O_3 вводился постепенно за счет SiO_2 .

В результате проведенных испытаний стекол первой серии авторами установлено, что замена SiO_2 на B_2O_3 дает вначале слабое повышение устойчивости по отношению к кипящей воде, 20,24%-ной HCl и 2*N* растворам Na_2CO_3 и $NaOH$; это действие

B_2O_3 наблюдалось для стекол, содержание B_2O_3 в которых достигало от 8 до 11%. При содержании B_2O_3 больше 11% устойчивость стекол начинает постепенно снижаться, и наконец при 15% B_2O_3 она падает чрезвычайно быстро.

Что касается второй серии стекол, то введение B_2O_3 взамен SiO_2 не дает повышения химической устойчивости. Для стекол первой серии (с 20% NaO) наибольшая устойчивость достигается, когда соотношение $Na_2O : B_2O_3$ не меньше 1,7; для первого же стекла второй серии это отношение равно единице.

При действии HCl на эти стекла целиком удаляются B_2O_3 и Na_2O , — остается губчатая набухшая масса гидратированного SiO_2 , в которой сохраняются контуры первоначального образца. С уменьшением содержания SiO_2 в стекле степень гидратации кремнекислого остатка увеличивается. Действие воды на эти стекла выражается в удалении B_2O_3 , Na_2O и SiO_2 таким образом, что количество SiO_2 в растворе уменьшается с увеличением содержания B_2O_3 в стекле. Общая потеря в весе при выщелачивании водой приближается к предельному значению, превышающему по абсолютной величине таковое же для действия HCl ; это объясняется продолжающимся растворением небольших количеств SiO_2 в образующемся щелочном растворе.

Кипящий 2*N* раствор $NaOH$ в состоянии разрушить стекло, причем всегда получается рыхлый нерастворимый остаток, представляющий собой, по всей вероятности, какое-то новое соединение. 2*N* раствор Na_2CO_3 занимает по своему действию промежуточное положение между водой и 2*N* раствором $NaOH$. Борный ангидрид выщелачивается легче, чем кремнезем.

Чрезвычайно легкая выщелачиваемость B_2O_3 из всех стекол в любом из реагентов очень характерна и свидетельствует о том, что если борный ангидрид образует в стекле с другими окислами какие-нибудь соединения, то он связан очень непрочно и соединения эти весьма быстро разлагаются. Авторы смело отрицают существующую точку зрения, что предполагаемая химическая устойчивость стекол, содержащих B_2O_3 , обуславливается наличием в стекле соединения $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$.

Следует признать, что поведение B_2O_3 в стекле является вообще чрезвычайно сложным и на сегодняшний день еще окончательно невыясненным.

Влияние окиси циркония

Влияние окиси циркония на химическую устойчивость стекол изучено мало; кроме работы Димблеби и Тернера оно исследовалось только Горэком и Шарпом¹⁰⁰ в отношении некоторых боросиликатных стекол. На основании ранее проведенных исследований установлено, что при замене кремнезема окисью циркония повышается химическая устойчивость стекол по отношению к воде, соляной кислоте и раствору соды. Однако при введении в баритовый крон взамен кремнезема окиси циркония в количестве до 5% улучшения химической устойчивости этого стекла Горэком и Шарпом не наблюдалось.

В проведенной Горзком и Шарпом работе были исследованы четыре стекла основного состава: SiO_2 — 70%, B_2O_3 — 12%, Al_2O_3 — 4%, ZnO — 4%, Na_2O — 10%, в которых окись алюминия заменялась 1, 2 и 4% окиси циркония. Стекла варились в небольших количествах в одной печи и в одинаковых условиях в смысле времени и температуры.

Стекла, изготовленные в виде пластинок, измельчались и просеивались между двумя ситами на 140 и 200 меш. 5 г порошка выщелачивались в течение 3 час. в дистиллированной воде в колбе из стекла „Пирекс“, соединенной с обратным холодильником. Отфильтрованный раствор титровался $N/20$ раствором серной кислоты в присутствии метилроута. Выщелачиваемость выражалась в процентах экстрагированного Na_2O , вычисленных на основании результатов титрования.

Были получены следующие результаты испытаний (в %):

ZrO_2 в стекле	Экстрагированное количество Na_2O
0	0,009
1	0,004
2	0,003
4	0,002

Наиболее заметное влияние оказывают небольшие количества ZrO_2 ; с увеличением количества ZrO_2 действие его в смысле повышения химической устойчивости начинает ослабевать.

Предположение о том, что выщелачивающееся одновременно с Na_2O небольшое количество B_2O_3 может оказывать влияние на результаты опыта, при проверке на практике не подтвердилось.

Влияние молекулярного состава стекла

Первым, пытавшимся найти функциональную зависимость между составом и устойчивостью стекол, был Чейшнер. Он предложил формулу, отвечающую составу устойчивых известково-натриевых стекол. Если через x , y и z обозначить количество входящих в состав стекла грамм-молекул окиси натрия, окиси кальция и кремнезема, то по формуле Чейшнера должно иметь место следующее соотношение окислов в стекле:

$$z = 3 \left(-\frac{x^2}{y} + y \right).$$

Кеппелер указывает, что для калиевых стекол множителем в формуле Чейшнера лучше было бы взять 4 вместо 3, т. е. что „нормальное калиевое стекло“ отвечает не составу 1:1:6, а составу 1:1:8.

По этому поводу Кернер* предложил для вычисления содер-

* При вычислении по Чейшнеру рассчитывают прежде всего число грамм-молекул щелочи, приходящихся на 1 г-мол CaO . Положим, что в стекле на 1 г-мол CaO приходится 1,6 г-мол щелочей, которые состоят из 0,9 г-мол Na_2O и 0,7 г-мол K_2O . Тогда множитель Кернера будет равен:

$$\left(3 \frac{0,7}{1,6} \right) = 3,44.$$

жания кремнезема в стеклах, содержащих оба щелочных окисла, употреблять множитель, который лежал бы между 4 и 3 и изменялся пропорционально отношению окиси калия к окиси натрия. Кеппелер проверил правильность этой формулы на ряде практических стекол и обнаружил, что у устойчивых стекол существует лишь весьма незначительное различие между действительно находящимся в исследованном стекле числом грамм-молекул кремнезема и тем же числом, которое получено путем вычислений. Таким образом можно считать, что формула Чейшнера в основном верна.

Кеппелер и Иппах⁸² провели подробное изучение химической устойчивости ряда стекол в области системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Они исследовали большое количество стекол этой системы — как промышленных, так и сваренных в лабораторных условиях.

Определение химической устойчивости стекол производилось по ганновскому методу порошка Кеппелера и по методу Милиуса выщелачивания формовых поверхностей.

На основе определений выщелачиваемости они получили для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ линии равных выщелачиваемостей, носящих название изолит, и изобразили результаты в виде тройной диаграммы, представленной на рис. 12.

Далее установлены границы составов для натриево-известково-кремнеземных стекол, которые хорошо провариваются в промышленных условиях, дают хорошее стекло и практически являются достаточно устойчивыми.

Наконец установлена связь между изолитами и гидролитическими классами Милиуса, которая позволяет, зная состав известково-натриево-кремнеземного стекла, определить его принадлежность к тому или другому гидролитическому классу.

В табл. 15 приведены составы известково-натриевых стекол, отвечающих на диаграмме пограничным кривым II—III, III—IV и IV—V.

Потребное число грамм-молекул кремнезема будет следовательно равно:

$$3,44 (1,6^2 + 1) = 3,44 \cdot 3,56 = 12,25 \text{ г-мол } \text{SiO}_2,$$

т. е. стекло будет иметь следующий молекулярный состав: $0,9\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,7\text{K}_2\text{O} \cdot 1 \cdot \text{CaO} \cdot 12,25\text{SiO}_2$.

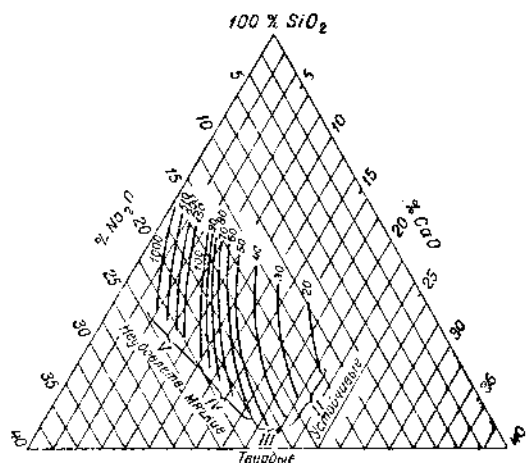


Рис. 12. Диаграмма выщелачиваемости Кеппелера-Иппаха

Предельный состав известково-натриевых стекол (в вес. процентах)

Для устойчивых стекол— гидролитический класс II			Для более твердых аппаратных стекол—гидролитический класс III			Для мягких аппаратных стекол—гидролитический класс IV		
Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	SiO ₂
—	—	—	16,4	7,1	76,5	19,5	9,9	70,6
13,7	7,3	79,0	16,2	10,3	73,5	18,6	12,8	68,6
13,7	9,9	76,4	15,2	13,3	71,5	17,4	15,6	67,0
13,1	12,5	74,4	13,9	16,2	69,9	16,0	18,3	65,7
12,1	14,9	73,0	12,5	19,1	68,4	15,2	19,9	64,9
11,1	17,3	71,6	11,7	20,7	67,6	—	—	—
9,9	19,6	70,5	—	—	—	—	—	—
9,1	21,3	69,6	—	—	—	—	—	—

Следующее систематическое исследование влияния состава стекла в системе Na₂O — CaO — SiO₂ на химическую устойчивость принадлежит Меллеру и Цшиммеру⁸⁸. Они применили новый оригинальный метод определения химической устойчивости свежогнеполированной поверхности. Из расплавленной стекломассы вытягивались стеклянные палочки около 1 мм толщиной; 40 шт. таких палочек по 12 см длиной устанавливались в специальном сосуде и подвергались действию воды в течение 3 час. при 98°.

Титрованием определялось количество растворенной щелочи; результаты определений выражались в тысячных долях миллиграмма Na₂O на 100 см² поверхности.

Этим методом изучались три серии известково-натриевых стекол. В каждой серии при постоянном содержании CaO количество Na₂O увеличивалось (через 2,5%) за счет уменьшения процентного содержания SiO₂.

На основании полученных результатов Меллер и Цшиммер построили диаграмму (рис. 13) с линиями равных выщелачиваемостей, названных авторами изокалями и (можно применять общепринятое название „изолиты“); кроме того указана также принад-

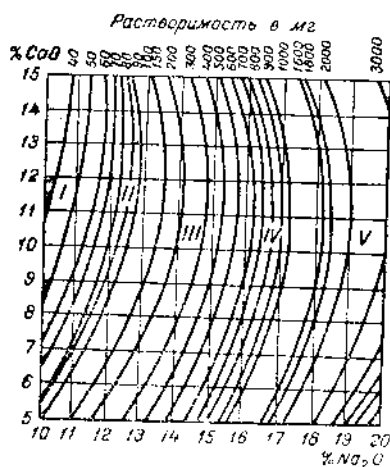


Рис. 13. Диаграмма выщелачиваемости Меллера и Цшиммера

лежность исследуемых стекол к различным гидролитическим классам.

Наконец следует еще указать на работу Бергера⁸⁹, изучавшего химическую устойчивость известково-натриевых стекол путем определения естественной щелочности и щелочности выветривания (по Милиусу). Результаты его исследований приведены на рис. 14.

Таким образом мы видим, что проведенные исследования химической устойчивости известково-натриевых стекол достаточно обширны, дают представление о свойствах тех или иных стекол и позволяют определить выщелачиваемость почти любого стекла на основании его состава.

Сравнение приведенных диаграмм показывает, что замена одного окисла другим может привести к различным результатам в зависимости от рассматриваемой области системы; так в области известково-натриевых стекол, богатых кремнеземом, молекулярная замена окиси натрия окисью калия вызывает меньшее понижение химической устойчивости, чем в области стекол с малым содержанием SiO_2 (Бемерт)⁹⁰.

Несмотря однако на многообразие результатов, остается в силе одно общее, практически важное правило о том, что введение

в стекло окисла, повышающего его химическую стойкость, дает результаты тем более ощутимые, чем менее устойчивое исходное стекло. Так например при замене в известково-натриевых стеклах части кремнекислоты глиноземом эквимолекулярные количества последнего оказывают значительно менее заметное улучшение стойкости в случае устойчивого, чем в случае легко разрушающегося исходного стекла (Шолле)⁹⁶.

Обобщая результаты многочисленных исследований по изучению влияния состава стекла на его химическую устойчивость, следует отметить чрезвычайное многообразие полученных результатов. Несмотря на большое количество данных, в некоторых случаях представляется затруднительным в настоящее время предсказать, как будет отражаться на химической устойчивости стекла заданного состава введение известного процента какого-либо окисла. В целом ряде случаев наблюдается, что действие окисла проявляется различным образом в зависимости от того, какое количество его введено. Кроме того часто наблюдаются противоречия в выводах различных авторов, изучавших влияние одних и тех же окислов, что объясняется повидимому, с одной стороны, разнообразием применяемых при исследовании методик и, с другой стороны, — различием основных составов изучаемых стекол. Полученный экспериментальный материал является все же весьма ценным и может дать руководящие указания; однако он не позволяет вывести строгую закономерность, решающую вопрос в целом.

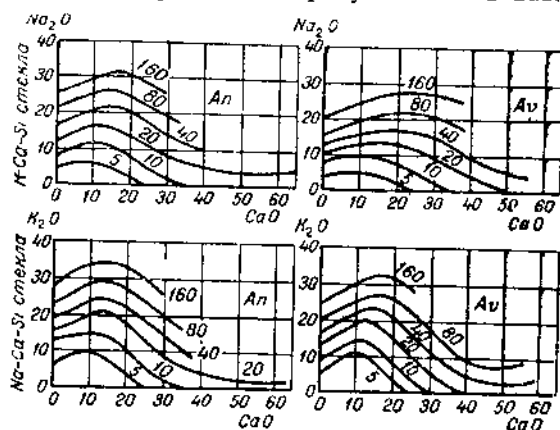


Рис. 14. Диаграмма выщелачиваемости Бергера: An — естественная щелочность, Av — щелочность выветривания

Очевидно в этом направлении придется еще работу продолжать и дополнять экспериментальный материал.

Вопрос о зависимости между составом стекла и его химической устойчивостью усложняется тем обстоятельством, что окислы ведут себя в стекле совершенно иначе, чем в свободном состоянии; кроме того поведение окисла в стекле обуславливается также составом последнего, так что свойства отдельных окислов могут проявляться по-разному в различных типах стекол.

К такому же выводу пришел в заключении своей работы проф. Жуковский; это мнение согласуется также с взглядами некоторых других авторов.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТЕКЛА НА ХИМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ИЗДЕЛИЙ

Состав стекла хотя и играет весьма существенную роль в отношении его химической устойчивости, однако не решает этого вопроса окончательно. Прежде всего дело усложняется тем обстоятельством, что состав стекломассы отнюдь не определяет собой состава поверхности изготовленного из нее изделия. При одном и том же составе стекломассы стойкость поверхности изделия может быть в силу целого ряда причин весьма различной.

«Никогда не следует забывать, что полученная в производственных условиях стекломасса не может обладать такой же однородностью, как например водный раствор какой-нибудь соли. Можно предполагать, что уже эта недостаточная гомогенность стекломассы может вызвать различия в свойствах поверхности. Если справедливо, что при выработке стеклянных изделий требуется значительное время для того, чтобы установилось равновесие в процессе адсорбции газов на поверхности стекла, то при прочих равных условиях свойства поверхности быстро вырабатываемого изделия должны быть иные, чем свойства поверхности изделия, прошедшего через длительную формовку.

Вопрос о влиянии скорости образования стеклянной поверхности на ее химическую стойкость принадлежит к числу исключительно трудно разрешимых и требует продолжения работ в этой области еще на продолжительное время» (Кеппелер¹¹¹).

Бесспорно установленным является однако тот факт, что *свойства поверхности колбы будут различны в зависимости от того, как она выдувалась — в форме или без таковой, а также и то, что внутренняя поверхность колбы, выдутой в форме, менее химически устойчива, чем внешняя.* Кроме того твердо установлено также, что химическая устойчивость всякой, любым способом выработанной стеклянной поверхности сильно изменяется под действием термической обработки — закалки или отжига, причем действие может быть двоякое: если отжиг производится в отсутствии дымовых газов, т. е. стекло подвергается только действию температуры, то свойства стеклянной поверхности в отношении химической устойчивости ухудшаются; при наличии же в атмосфере отжигательной печи дымовых газов происходит значи-

тельное увеличение стойкости поверхности отжигавшегося в данной атмосфере стекла.

Специальному изучению вопроса о влиянии отжига на стойкость стекол для химической аппаратуры посвящена обстоятельная работа Лебера¹⁰⁴, проведенная в 1928 г. Он производил испытания двух видов изделий—колб и пробирок. Составы стекол, из которых вырабатывались эти изделия, отвечали пяти гидролитическим классам Милиуса (с I до V класса). Изделия подвергались многократному отжигу (до 7 раз), причем после каждого повторного отжига определялись выщелачиваемость поверхности по методу Милиуса и выщелачиваемость порошка, приготовленного из этого изделия, по методу Фишера—Теполя. Для выявления действия дымовых газов отжигательных печей на химическую устойчивость поверхности этих изделий последние отжигались в открытом и закрытом видах, причем химическая устойчивость пробирок, отжигавшихся в открытом виде, повышалась больше, чем химическая устойчивость колб, отжигавшихся в аналогичных условиях.

В общем Лебером было установлено, что химическая устойчивость изделий, отвечающих V гидролитическому классу, может быть в процессе отжига значительно улучшена; аппаратура, отжигавшаяся в закрытом виде, обнаруживала после отжига ухудшение поверхности в смысле ее химической устойчивости. Для порошка, полученного из отожженных изделий, улучшение получилось небольшое, но все-таки заметное.

В связи с этим автор предлагает устанавливать классификацию стекол по данным, полученным при исследовании неотожженных изделий. Если выщелачиваемость поверхности определяется на отожженных образцах, то необходимо дополнительно произвести определение химической устойчивости данного стекла методом порошка, которое по большей части дает правильные результаты в смысле определения классов.

В литературе имеется довольно много цифрового материала, на основании которого можно получить представление о влиянии различных условий отжига на химическую устойчивость стеклянной поверхности. Приведем для примера две таблицы.

Таблица 16

Значение выщелачиваемости по методу Милиуса при отжиге стеклянных изделий в отсутствии и в присутствии различных газов¹⁵⁷

	Неотожженные колбы	Колбы, отожженные в атмосфере			
		Обычной газовой	CO ₂	SO ₂	Cl ₂
Выщелачиваемость . .	1,31	0,11	1,58	0,05	0,04
Налет после отжига . .	Нет	Сильный	Нет	Слабый	Сильный

Из этой таблицы очевидно, что весьма благоприятное действие на устойчивость поверхности стекла оказывает присутствие в атмосфере отжигательной печи кислых газов. Кеппелер¹¹¹ также отмечает это явление и рекомендует улучшать химическую устойчивость стеклянных поверхностей посредством химической обработки парами ангидридов кислот; такая кислотная обработка дает, по мнению Кеппелера, значительно лучший эффект, чем шлифовка и полировка, которые также оказывают весьма благоприятное действие в смысле повышения химической устойчивости поверхности стекла.

В другой работе Кеппелер приводит данные, характеризующие влияние отжига на выщелачиваемость колб (табл. 17).

Таблица 17

Влияние отжига на химическую устойчивость стеклянных изделий

Обозначение стекла в оригинале	Испытание по ган-поверхному методу порошка Кеппелера		Определение выщелачиваемости поверхности по Милиусу (3 часа при 80°)				
	Не отжигались	Отжигались	Не отжигались	Отжигались закрытые	Отжигались открытые	Отжигались в обычной атмосф.	Отжигались в атмосфере CO_2 и H_2O
W	125	111	191	—	—	212	—
Стекло v.							
d. S. O. G.	82,5	72,2	29,9	42,5	40,6 *	—	8,4
T	68	57	51,1	—	—	9,7	—
U	107	93	184	—	—	32,6	—
X	10	9	2,0	—	—	0,74	—

Кеппелер подробно занимался вопросом изучения свойств поверхности стеклянных изделий. Сопоставляя результаты испытания стекла методом порошка и выщелачивания формовых поверхностей (по Милиусу), он обнаружил сильное расхождение; это доказывает, насколько еще мало определенными являются соотношения между свойствами массы стекла и свойствами его поверхности. Продолжая опыты с длительным выщелачиванием на бутылках из тюрингенского стекла, он наблюдал то же самое явление: внутренние слои стекломассы обнажались спустя 30 час. после начала выщелачивания. Если бы опыты были продолжены еще дальше, например до 600 час., тогда исчезли бы все начальные различия между поверхностными и глубоко лежащими слоями, — кривая бы все время шла параллельно оси абсцисс.

Определенный интерес с точки зрения влияния термической обработки на свойства стекла представляет исследование, проведенное Кеппелером над листовым стеклом, изготовленным по способу Либбея—Оуэнса.

* Отверстие колб было настолько мало, что можно считать, что они отжигались закрытые.

Верхняя сторона листа в момент сгибания подвергалась непосредственному действию пламени, в результате чего благоприятное действие SO_2 уничтожилось и нижняя сторона листа обладала большей химической устойчивостью, чем верхняя. Характерно для всех образцов, что с увеличением продолжительности выщелачивания значение констант параболы очень резко уменьшается; после 100 час. выщелачивания переход в раствор щелочей не имеет места. Все эти обстоятельства обусловлены чрезвычайной однородностью структуры стекла, полученного по способу Либбея—Оуэнса. При нагревании такого стекла в течение 7 час. при 500° щелочи переходят из глубоких слоев в поверхностные и химическая устойчивость стекла значительно понижается. Одновременно наблюдается некоторое выравнивание свойств верхней и нижней сторон ленты стекла.

Рексер¹⁵⁷ характеризует действие газов при отжиге следующим образом. При увеличении продолжительности отжига и повышении его температуры выщелачиваемость стекла в случае отжига в нормальной газовой атмосфере уменьшается, в отсутствии же газов увеличивается. При нагревании стекла в отжигательной печи часть щелочей выступает на поверхность. При отжиге в присутствии газов последние нейтрализуют щелочи, сконцентрированные в поверхностных слоях стекла, образуя белый налет, который может быть легко удален, и поверхность делается более устойчивой, чем она была раньше. Когда изделие отжигается в отсутствии газов, концентрация щелочи в поверхностном слое повышается, в результате чего устойчивость стекла понижается.

Как же можно с физико-химической точки зрения объяснить это явление?

По Рексеру при проведении процесса отжига стекла температура настолько высока, что вследствие сильно понижающейся вязкости возможно изменение структуры стекла, например исчезновение натяжений. Помимо этого процесс может сопровождаться еще изменением концентраций некоторых составных частей в различных слоях стекла.

Во время отжига в стекле протекает ряд параллельно идущих процессов; в частности при отжиге в отсутствии газов происходит обогащение поверхности щелочами как неизбежное следствие возникающих сил на границах фаз (стекло—газ), что влечет за собой понижение химической устойчивости поверхности стекла.

По Гиббу система стремится к тому, чтобы поверхность ее обладала возможно меньшей энергией. Мерой этой энергии является поверхностное натяжение. Вещества, понижающие его, накапливаются на поверхности; вещества, увеличивающие поверхностное натяжение, находятся в поверхностных слоях в меньших концентрациях, чем в более глубоко лежащих.

Лекренье и Уошборн определили, что SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO и BaO увеличивают поверхностное натяжение стекла, а щелочи и B_2O_3 понижают его. Диффузия щелочей к поверхности затрудняется вследствие значительной вязкости стекла; при продолжительном отжиге это препятствие преодолевается, и полностью устанавливается равновесие.

Уменьшение выщелачиваемости стеклянного порошка, приготовленного из отожженного стекла, надо отнести за счет уменьшения шероховатости зерен вследствие выравнивания натяжений и уменьшения поверхности порошка.

В заключение следует упомянуть о работе Иофе¹⁰⁶, исследовавшего методом электропроводности растворимость различных слоев закаленного стекла из химически чистой буры. Он установил, что различные слои закаленного стекла обладают различной растворимостью, причем внутренние слои растворяются более интенсивно, чем наружные. Ход кривых растворимости подтверждает теорию образования закаленного стекла и распределения натяжений в нем, согласно которой наружные слои его находятся в состоянии сжатия, а внутренние — в состоянии растяжения. С уменьшением степени закалки стекла (повидимому в известных пределах) растворимость его при прочих равных условиях увеличивается.

Гребенщиков и Фаворская¹⁰⁵ занимались вопросом о влиянии закалки стекла на результаты, получаемые при определении химической устойчивости его по методу Милнуса. Они установили, что предварительная термическая обработка стекла играет существенную роль при определении стойкости стекла по методу Милнуса; закалка особенно сильно влияет на результаты суточных проб; значительно слабее сказывается ее действие при пробах на выветривание.

Гребенщиков и Фаворская указывают также на роль термической обработки в смысле изменения химических, физико-химических и физических свойств соединений, покрывающих поверхность стекла. Как показали опыты, существенное влияние в этом отношении оказывает термическая обработка при сравнительно невысокой температуре (300°). Многие оптические стекла обладают неприятным свойством — покрываться при действии слабых кислот радужными пятнами. Некоторые из них, как показали опыты, теряют эту способность, будучи подвергнуты сравнительно невысокому нагреванию. Другие из них теряют этот недостаток при последовательной химической и термической обработках. Столь же сильно изменяется при термической обработке адсорбционная способность стекла по отношению к метилвиолету. При термической обработке изменяются также в широких пределах толщина пленки и ее показатель преломления.

5. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛА И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Рассмотрев подробно вопрос о механизме выщелачивания стекол, кинетике этого процесса и главных факторах, обуславливающих химическую устойчивость стекол, перейдем к вопросу о методике определения этого свойства.

Первым методом, позволившим быстро судить о качестве стекол, был метод испытания Вебера, предложенный им в 1863 г.

То его методу стекло подвергают под колпаком действию паров азотной кислоты и судят о пригодности стекла по количеству образовавшегося на нем белого налета.

Со времени Вебера методы определения устойчивости стекла подверглись многосторонней разработке. Прежде всего Милиус, с успехом посвятивший всю свою жизнь изучению данного вопроса, обогатил технику этой специальной области целым рядом ценных методов исследования. Ввиду того что все новейшие методы дают количественные результаты и влияния, вызывающие разложение, действуют на поверхность стекла, данные о степени выщелачиваемости нужно относить к единице поверхности. Но, как мы установили выше, образовавшаяся в процессе выработки стекла поверхность готового стеклянного изделия обладает свойствами, отличными от внутренних частей стекла; поэтому для испытания свойств последних применяются свежие поверхности излома. Для определения химической устойчивости стекла пригодны оба рода поверхностей. Поверхности, приобретенные изделием из стекла при формовке (формовые поверхности), используются преимущественно для испытания химической устойчивости полого стекла; такие поверхности могут быть легко измерены. Свежие поверхности излома вполне измеримой формы легче получить у листового стекла, чем у полого, но обыкновенно они чрезвычайно малы и для хороших стекол требуют весьма чувствительных испытаний (иодозиновая проба Милиуса). Для других способов исследования свежие поверхности излома часто получают приготовлением порошка, состоящего из зерен определенного диаметра. При методе исследования порошка произвести точное измерение поверхности существующими способами конечно не представляется возможным. В последнее время ведутся работы по разработке точного метода измерения поверхности порошков, и уже достигнуты известные успехи.

Бергер⁵³ доложил на заседании Германского стеклотехнического о-ва в 1936 г. о результатах своей работы по вопросу о зависимости поверхности стеклянного порошка от характера измельчения и просеивания и о возможности определения величины этой поверхности оптическим способом. Ниже приводится краткое содержание этого весьма интересного доклада.

При определении химической устойчивости стекла по методу порошка важно знать величину выщелачиваемой поверхности. Ранее проведенными исследованиями установлено, что процент отклонения величины поверхности от постоянной величины обуславливается неодинаковым диаметром отверстий сит. Автор исследовал путем измерения под микроскопом 19 сит с отверстиями различного диаметра и нашел действительным закон ошибок Гаусса. Поэтому он предлагает характеризовать применяемые сита двумя величинами: средним диаметром отверстий и средним отклонением от этого диаметра. Подробными исследованиями процесса просеивания обнаружена зависимость количества просеянного порошка от продолжительности просеивания, диаметра отверстий, количества просеиваемого материала и т. д., что легко

можно объяснить теоретически. Условия просеивания могут дать отклонение в величине поверхности до 2%.

Большое значение имеет также характер измельчения в смысле получения зерен однородных формы и величины.

Теневая поверхность стеклянного порошка поддается определению с точностью до $\pm 5\%$ при помощи особого фото-электрического метода. Наблюдение в различных направлениях к лучу света дает чувствительную меру отклонения зерен от формы шара (фактор анизотропности). Эти измерения дают абсолютную величину „гладкой“ поверхности, т. е. без учета шероховатостей.

Значения, полученные для ряда порошков, показали постоянно среднй „гладкой“ поверхности. Величины поверхности порошка, определенные после действия на него кислот, оказались в 1,3 раза больше значений, полученных автором, что свидетельствует об увеличении поверхности порошка при обработке его кислотами и щелочами.

Существующие до сих пор методы являются недостаточными для определения истинной первоначальной поверхности порошка; вопрос этот чрезвычайно важен и требует дальнейших исследований.

Итак для испытания химической устойчивости стекла применяются формовые поверхности и порошки с определенной величиной зерна.

Разрушение, происходящее при употреблении стеклянных изделий на практике, в целях количественных измерений вызывается на полученных вышеуказанным образом поверхностях искусственно тремя способами:

- 1) при помощи влажного воздуха или влажных жидкостей, которые сами по себе не разрушают сухого стекла (влажный эфир),
- 2) водой при температуре ниже 100° и
- 3) водой при температуре 100° и выше (автоклавный метод).

Степень достигнутого разъедания может быть определена различными путями:

1. В каждом из перечисленных трех способов разъедания принципиально возможно определить степень воздействия воды по изменению веса изделия или порошка. Этот метод определения является неточным, так как вес перешедшей в раствор части стекла до некоторой степени компенсируется весом поглощенной стеклом воды. Кроме того в случае очень хороших стекол вес испытуемого образца слишком велик по сравнению с потерей в весе, а у плохих стекол наблюдается отслаивание, особенно при сильном высушивании. Это отслаивание особенно заметно сказывается при применении порошков. Однако этот путь определения выщелачивания стекла находит применение в настоящее время при определении химической устойчивости по методу порошка Тернера и в ряде других случаев.

2. Вызванная разъеданием потеря стекла в весе может быть охарактеризована количеством перешедших в раствор щелочей. Этот способ применяется наиболее часто и дает при правильном выполнении достаточно постоянные результаты (используется при методе Милиуса для определения выщелачиваемости формовых поверхностей и при испытаниях по целому ряду других методов).

3. Переведенная в раствор часть стекла собирается, выпаривается, высушивается и взвешивается. Этот способ может быть скомбинирован со вторым способом путем титрования определенной части раствора или же с первым способом — путем

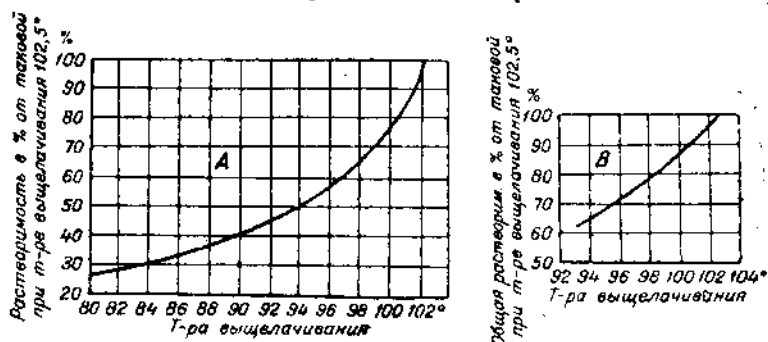


Рис. 15. Влияние температуры выщелачивания: А — стекло № 17 (плавок); В — стекло № 5 (хорошее)

взвешивания высушенного после обработки образца (стандартный метод Германского стеклотехнического о-ва и метод порошка Кепелера).

4. Химическая устойчивость стекла может быть определена путем измерения электропроводности полученного раствора (по Кольраушу).

5. Химическая устойчивость стекла может быть определена оптическим способом по величине эллиптической поляризации поверхности стекла (применяется в лаборатории Оптического института Гребенщиковым и его сотрудниками).

На основе вышеуказанных главных принципов определения химической устойчивости стекла за последние годы получило развитие колоссальное количество различных методов, отличающихся деталями выполнения, главным образом в отношении температуры и времени воздействия воды на испытуемое стекло. Особенное многообразие наблюдается в области исследования методом порошка, и так как именно при данном методе отдельные факторы оказывают существенное влияние на результаты опыта, то нам придется заняться их рассмотрением в первую очередь.

Рексер¹⁵⁷ провел большую работу методического характера по изучению роли отдельных факторов, влияющих на определение химической устойчивости по методу порошка и по методу Милиуса для формовых поверхностей.

В результате опытов он пришел к следующим выводам.

МЕТОД ПОРОШКА

Влияние температуры выщелачивания

Кривые (рис. 15) показывают, что незначительное увеличение температуры выщелачивания влечет за собой большой прирост выщелоченного вещества.

Влияние времени выщелачивания

У хорошего стекла (рис. 16) выщелачиваемость с течением времени прекращается; у плохого стекла разведение непрерывно растет—стекло разрушается. Химический состав выщелоченного вещества изменяется с увеличением времени опыта, т. е. при более интенсивном разведении — в сторону уменьшения количества щелочей и увеличения содержания кремнезема.

Однородность порошка

Из кривых распределения зерен по величине (рис. 17) видно, что мелкий порошок труднее освободить от чересчур мелких зерен, чем крупнозернистый порошок.

Влияние навески порошка

Количество выщелоченного вещества возрастает непропорционально количеству примененного порошка (рис. 18). При небольших количествах порошка наблюдается более интенсивное выщелачивание, чем при применении больших количеств порошка; при более слабом выщелачивании имеют место возрастание содержания Na_2O в растворе и убывание количества SiO_2 .

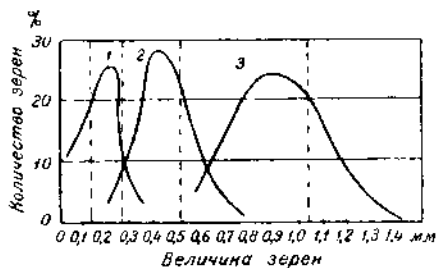


Рис. 17. Кривые распределения зерен:

- 1 — Диаметр зерен: 0,12—0,25 мм;
198 зерен = 0,001 г
- 2 — Диаметр зерен: 0,25—0,49 мм;
320 зерен = 0,0174 г
- 3 — Диаметр зерен: 0,49—1,02 мм;
300 зерен = 0,2146 г

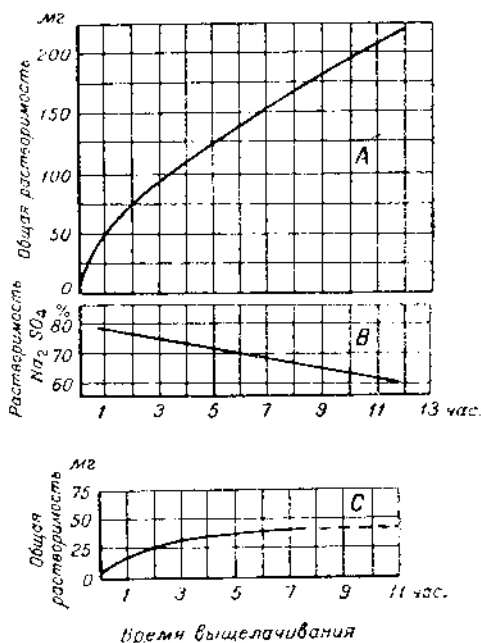


Рис. 16. Влияние времени выщелачивания: A и B — стекло № 20 (плохое); C — стекло № 5 (хорошее)

Влияние количества растворителя

По теоретическим соображениям для нормального выщелачивания необходимы сравнительно небольшое количество порошка и возможно большие количества растворителя. Практически Рексер применял для всех опытов 10 г порошка и 100 см³ воды.

Отклонения от нормального выщелачивания получают тем больше, чем больше взято порошка, чем мельче

размеры его зерен и чем сильнее стекло выщелачивается. Иногда наблюдается, что перешедшая в раствор кремнекислота выпадает (коагулирует), осажается на зернах и склеивает их между собой;

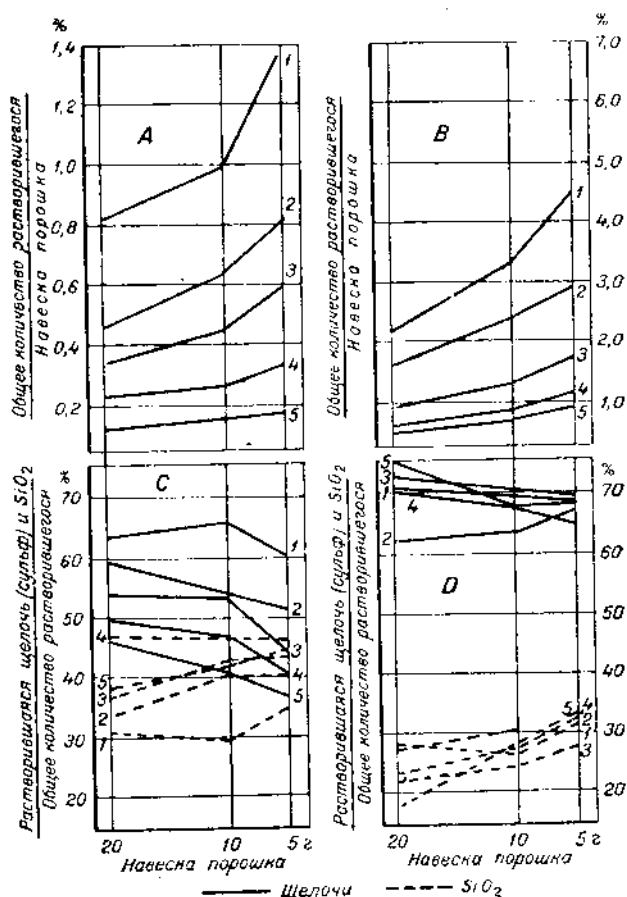


Рис. 18. Влияние навески порошка: А и С — стекло № 5 (хорошее); В и D — стекло № 20 (плохое)

Диаметр зерен:

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1 — 0,06 — 0,12 мм | 4 — 0,49 — 1,02 мм |
| 2 — 0,12 — 0,25 " | 5 — 0,75 — 1,5 " |
| 3 — 0,25 — 0,49 " | |

склеиванию подвергаются больше всего верхние слои зерен. Такого рода побочные явления искажают действительную картину выщелачивания.

Влияние размеров зерен

Мелкозернистый порошок подвергается менее интенсивному разведанию (в растворе находится больше щелочи и меньше — SiO₂), чем крупнозернистый порошок (рис. 19).

Обобщая результаты приведенных данных, можно сказать, что большее количество порошка, более мелкий размер зерна, более низкая температура выщелачивания и более короткое время выщелачивания оказывают влияние в смысле увеличения относительного процентного содержания щелочи в составе растворившегося вещества. Для лучшей характеристики стекла посредством выщелачивания порошка следует пользоваться небольшим количеством сравнительно крупной зерна.

Необходимо заметить, что на результаты опыта при определении по методу порошка влияют еще такие дополнительные факторы, как границы диаметров сит, форма сосуда для выщелачивания, плотность укладки зерен, форма исходного материала для получения порошка (рекомендуется брать компактные куски) и т. д. При проведении опытов на все эти детали должно быть обращено особое внимание.

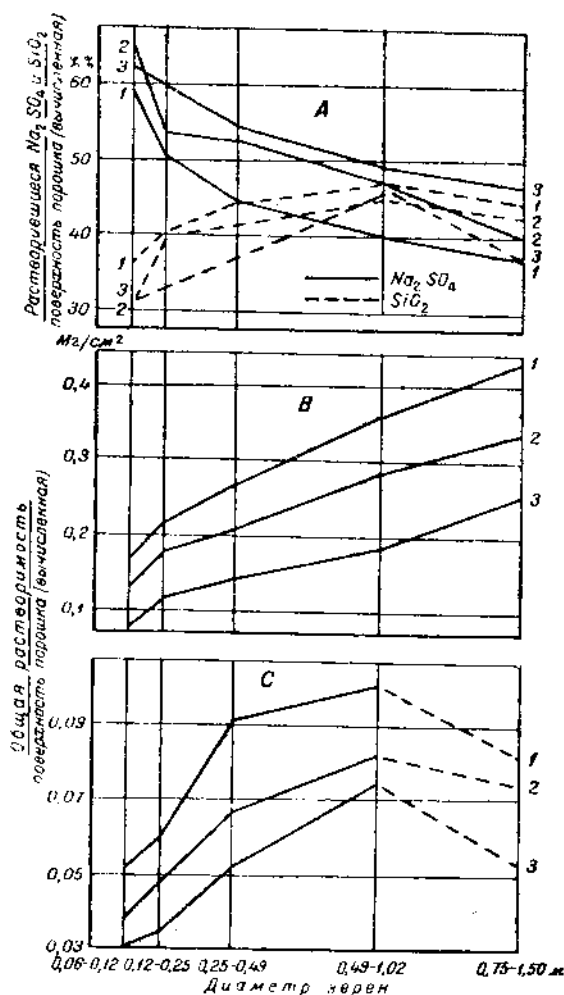


Рис. 19. Влияние размеров зерна: А и С — стекло № 5 (хорошее); В — стекло № 20 (плохое). Количество порошка: 1 — 5 г; 2 — 10 г; 3 — 20 г.

Средняя ошибка опыта

В табл. 18 приводятся средние ошибки опытов для двух стекол при определениях по методу порошка в зависимости от размеров зерен и навески порошка.

Как видно из таблицы, средняя ошибка опыта уменьшается при применении более мелкозернистого порошка и большей навески последнего.

Стекло *	Диаметр зерна (в м)	Навеска порошка (в г)		
		5	10	20
№ 5 (хорошее)	0,06—0,12	4,6	5,2	3,6
	0,12—0,25	5,7	3,5	5,0
	0,25—0,49	6,6	5,1	4,9
	0,49—1,02	11,0	7,5	—
	0,75—1,50	8,0	7,2	—
№ 20 (плохое)	0,06—0,12	4,7	4,3	3,7
	0,12—0,25	5,9	2,4	7,0
	0,25—0,49	6,6	6,0	6,0
	0,49—1,02	4,6	2,8	4,7
	0,75—1,50	5,3	4,2	3,5

К сожалению, автор не указывает, каким способом производились опыты, так как помимо размеров зерен и навески порошка существует еще целый ряд факторов, которые могут явиться источником ошибок при подобных определениях. Оставляя в стороне наименее важные из них, остановимся на одном факторе, являющемся зачастую главнейшим источником ошибок при определении химической устойчивости стекла методом порошка.

Когда количество выщелоченного вещества определяется по весу полученного сухого остатка, как это имеет место например при стандартном методе Германского стеклотехнического о-ва и методе Кепелера, то большая часть остатка после выпаривания состоит из карбонатов; необходимая для этого углекислота извлекается из окружающей атмосферы. Но не исключена возможность образования смеси карбонатов и бикарбонатов. Кроме того возможно также образование силикатов при частичной карбонизации. Во избежание этого существенного источника ошибок Рексер считает целесообразным, чтобы щелочные составные части остатка после выпаривания находились не в виде окисей, а были связаны с каким-нибудь кислотным остатком. Он рекомендует поэтому смешивать полученный после выщелачивания раствор с серной или соляной кислотой и определять сухой остаток после прокаливания в виде сульфатов и хлоридов.

Таблица 19

Сравнительные величины средних ошибок

	Высушен- ный остаток	Проклен- ный остаток	Остаток в виде суль- фата
Средняя ошибка (в %)	4,3	2,7	2,0

Сравнительные величины средних ошибок при определениях остатка в виде высушенной, прокаленной и обработанной серной кислотой смеси солей показали определенное преимущество этого способа (табл. 19).

* Составы стекол (в %)

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
№ 5	77,2	12,9	1,2	8,7
№ 20	65,2	20,8	0,60	12,7

Кеппелер³⁰ также занимался этим вопросом и установил, что при определении остатка в виде хлоридов средняя ошибка понижается с 4,3 (при взвешивании осадка в виде карбонатов) до 2,1%. Помимо этого Кеппелер выяснил еще субъективную ошибку, которая также играет известную роль при исследованиях.

Влияние натяжений и теплового прошлого стекла

В то время как состояние натяжений в стекле, из которого готовится порошок, сильно отражается на выщелачиваемости порошка, увеличивая его поверхность, тепловое прошлое не оказывает никакого влияния на результаты.

Для приготовления порошка следует всегда брать стекло без натяжений.

МЕТОД МИЛУСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ ФОРМОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

О значении термической обработки стекла — фактора, играющего доминирующую роль в отношении свойств стеклянных поверхностей и обуславливающего следовательно в значительной степени результаты определений выщелачиваемости формовых поверхностей, — уже достаточно говорилось выше.

Второй важный момент, на который следует обращать внимание и от которого также зависит исход подобных испытаний, — это соотношение между объемом и поверхностью выщелачиваемого сосуда.

При сопоставлении данных систематического исследования Рексер выявил определенную зависимость между отношением $\frac{V}{S}$ (объем) и выщелачиваемостью.

S (поверхность)

При рассмотрении полученных им кривых (рис. 20) можно видеть, что с возра-

станием отношения $\frac{V}{S}$ выщелачивае-

мость хороших стекол убывает, выщелачиваемость стекол среднего качества не изменяется, а плохие стекла отдают в раствор больше щелочей.

Рексер дает объяснение этого явления только для стекол среднего и плохого качества. Он считает, что, аналогично те-

ории Нернста для гальванических элементов, стекло также имеет в жидкости известную упругость растворения, которой противодействует возникающее в сосуде для выщелачивания осмотическое давление. Выщелачиваемость представляется, грубо говоря, как разность упругости растворения и осмотического давления.

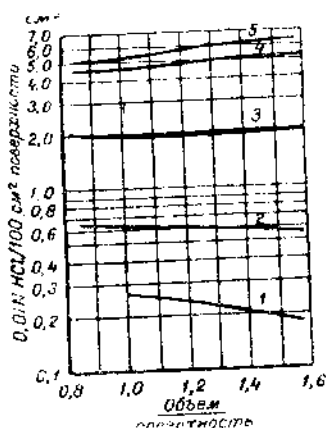


Рис. 20. Влияние формы сосуда: 1 — стекло № 17; 2 — стекло № 18; 3 — стекло № 19; 4 — стекло № 20 (известково-натриевое стекло); 5 — стекло № 7 (легкий фант)

Так как для ряда выщелачиваемых сосудов с увеличением отношения $\frac{V}{S}$ упругость растворения остается постоянной, осмотическое давление уменьшается, то при увеличении отношения $\frac{V}{S}$ выщелачиваемость увеличивается.

Такой характер протекания процесса имеет место для плохих и среднего качества стекол; для хороших стекол наблюдается обратное явление, дать объяснение которого автор затрудняется.

Все эти рассуждения действительны только для разбавленных растворов, как например при пробе Милиуса, где щелочность раствора на разведении стекла не сказывается. Кеппелер говорит, что $0,001N$ щелочные растворы действуют в смысле разведения стекла, как чистая вода.

Материал о значении соотношения между объемом и поверхностью при выщелачиваемости сосудов имеется также в одной из последних работ Тернера¹⁷³.

Ниже приводится таблица из его работы, подтверждающая эту зависимость.

Тернер указывает на один весьма интересный и важный с практической точки зрения случай, когда бутылки, имевшие узкую плоскую форму, были признаны неудовлетворительными в отношении химической устойчивости, в то время как бутылки из этого же стекла, но большего размера и с круглым сечением, оказались вполне удовлетворительными. На основании этого автор вполне правильно слагает, что дать заключение о химической устойчивости того или другого стеклянного изделия можно на основании следующих данных: 1) состава стекла, 2) произведенного испытания по методу порошка и 3) испытания формовой поверхности сосуда стандартных объема и формы.

Кеппелер также придерживается того взгляда, что для полной характеристики химической устойчивости данного стекла необходимо испытать его двумя способами: по какому-нибудь методу порошка и по методу Милиуса для формовых поверхностей.

6. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СРЕДСТВА ОРИЕНТИРОВОЧНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ПОЛЫХ СОСУДОВ

При хранении полых сосудов наблюдаются видимые изменения поверхности, имеющие с промышленной точки зрения часто го-

Таблица 20

Влияние размера бутылок на щелочность раствора

(Обработка водой при 100° в течение 6 час. Метод отдела технологии стекла)

Размер бутылок (в унциях)	Отношение поверхности к объему	Растворенность щелочи (в мг/см ³)
1	1,92	0,0250
2	1,65	0,0230
4	1,40	0,0168
6	1,24	0,0142
8	1,20	0,0134
12	1,02	0,0108
15	0,86	0,0088

в эксикатор с тубусом, на дне которого находится небольшое количество воды; через кран, находящийся в тубусе, пропускают чистую углекислоту, вытесняют осторожным приподниманием крышки воздух и оставляют углекислоту под небольшим давлением. Действие данной среды может продолжаться 4—10 дней или еще дольше; этот промежуток времени соответствует приблизительно действию атмосферы в течение года, если отвлечься от более разнообразных условий химических воздействий, которым подвергаются стекла при хранении на воздухе. По окончании определенного промежутка времени пробы стекла вынимаются из эксикатора и высушиваются в обычном эксикаторе над хлористым кальцием или серной кислотой. Характеристикой развеедаемости стекла служит количество налета, которое остается на стекле после высушивания. Если требуется кроме качественной характеристики получить еще количественные показатели, то можно растворить этот налет в воде или кислоте и произвести количественный анализ его или путем определения перешедшей в раствор щелочи или взвешиванием сухого остатка; однако по большей части бывает достаточно качественного наблюдения характера налета.

Чтобы получить представление об изменении поверхности стекла после указанного воздействия, очищают пробу после высушивания соляной кислотой и снова высушивают. У малоустойчивых стекол поверхность заметно развеедена, часто в матовых пятнах, часто ирризирована; по внешнему виду это стекло подобно стеклу, долгое время хранившемуся на воздухе.

Испытывалось также действие сухой углекислоты в эксикаторе над CaCl_2 или H_2SO_4 , развеедание стекла происходило в данных условиях менее интенсивно, чем с влажной углекислотой.

Шпете приводит также описание механизма этого процесса. Первоначально на стекло действует вода, образуя набухший слой, содержащий разложившиеся щелочные силикаты. Далее начинает действовать CO_2 с образованием карбонатов; сфера действия—чрезвычайно тонкий набухший слой, но присутствующая вода содействует образованию нового набухшего слоя, в который снова проникает CO_2 , и т. д.

Установлено, что толщина выстрившегося слоя не связана прямой пропорциональной зависимостью с продолжительностью воздействия. Так например пробы одного и того же стекла подвергались действию влажной CO_2 в одном случае 40 дней, а в другом—28 дней. Налет на последней пробе (28 дней) был не намного больше, чем на первой; это объясняется тем, что химическая устойчивость натриево-известково-кремнеземного стекла под действием воды увеличивается. Процесс замедляется еще тем, что образовавшиеся карбонаты защищают слой стекла от дальнейшего действия CO_2 . Если испытываемую пробу время от времени очищать и затем снова подвергать действию влажной углекислоты, то налет будет получаться все меньше и меньше. При очень продолжительном хранении фактор времени не будет больше оказывать влияния на величину налета. Подобное испытание можно производить также при нагревании до более высо-

ких температур, процесс выветривания будет протекать тогда более интенсивно.

Шпете приводит результаты испытаний по этому методу нескольких сортов стекол.

Иенское стекло для химической посуды

Оконное стекло (происхождение не известно)

Тюрингенское стекло (около 24% щелочей, 5% CaO и 3% Al_2O_3)

CaO—BaO—MgO—Na₂O—SiO₂—стекло (около 18% щелочей)

Свинцовое стекло (около 2% PbO и 16% щелочей)

Свинцовое стекло (около 30% PbO и 13% щелочей)

Следы налета

Слабый, но заметный налет; после очистки прозрачная поверхность

Сильный налет; после очистки прозрачная поверхность

Сильный налет; после очистки места небольшие пятна

Сильный налет; после очистки прозрачная поверхность

Небольшой, но заметный налет; после очистки прозрачная поверхность

Как на одну из основных работ, имеющих весьма важное практическое значение в области изучения химической устойчивости листового стекла, можно указать на работу Кеппелера и Гофмейстера¹⁵⁶, относящуюся к 1928—1929 гг. Авторы предложили новый метод для испытания химической устойчивости листового стекла, названный ими „Trogmethode“ и сводящийся к следующему. При помощи U-образных кусков каучука, в которых зажимаются два листа испытуемого стекла, образуется „trog“ (кюветка), в которую наливается вода для выщелачивания; листы стекла берутся шириной в 12 см и высотой в 15 см. Для соединения каучука служат латунные держатели с клеммами. Выщелачивание производится 3 часа при 80°, результат определяется посредством титрования 0,01N раствором HCl в присутствии нескольких капель индикатора метилрода и выражается в миллиграммах выщелочившегося Na₂O на 1 дм² поверхности. Схема этого устройства представлена на рис. 21.

Авторы произвели испытание химической устойчивости ряда образцов оконного стекла — как ручного, так и механизированного производства (Фурко, Либей — Оуэнс), а также различных сортов зеркального стекла. Каждая проба стекла исследовалась двумя методами: вышеуказанным „Trogmethode“ и ганновским методом порошка Кеппелера. Затем устанавливалась принадлежность данного стекла к известному гидролитическому классу на основании состава по диаграмме Кеппелера с изолистами для трехкомпонентной системы SiO₂—Na₂O—CaO, а также по двум указанным

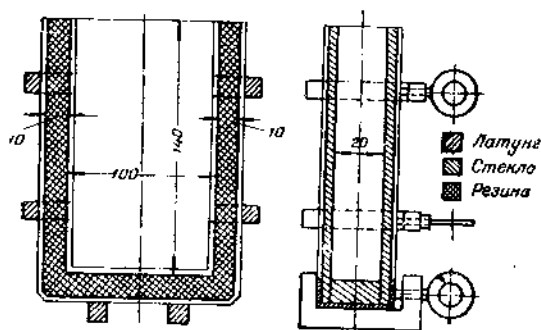


Рис. 21. Установка для определения выщелачиваемости листового стекла по Кеппелеру — Гофмейстеру

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

Значения из работы Вебера:

○ Хорошие □ Удовлетвор.

■ Неудовл. □ Литое зер-

кальные стекла.

Из работы Кепплера:

△ Окна по Артуру

Из работы

Кепплера

+ Вытнутые

○ Выдувные

■ Литые

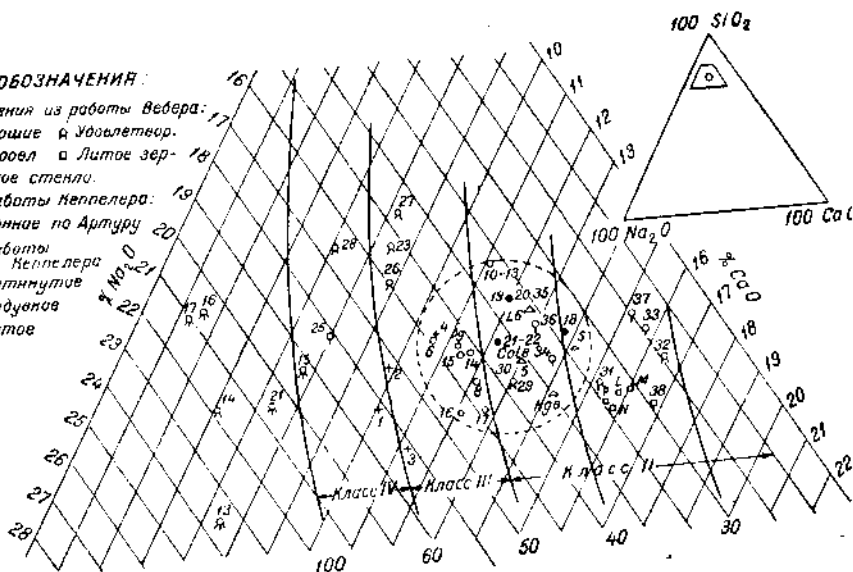


Рис. 22а. Листовое стекло в системе изолитов Кепплера—Иппаха (изолиты справа налево: 30, 40, 50, 60 и 100)

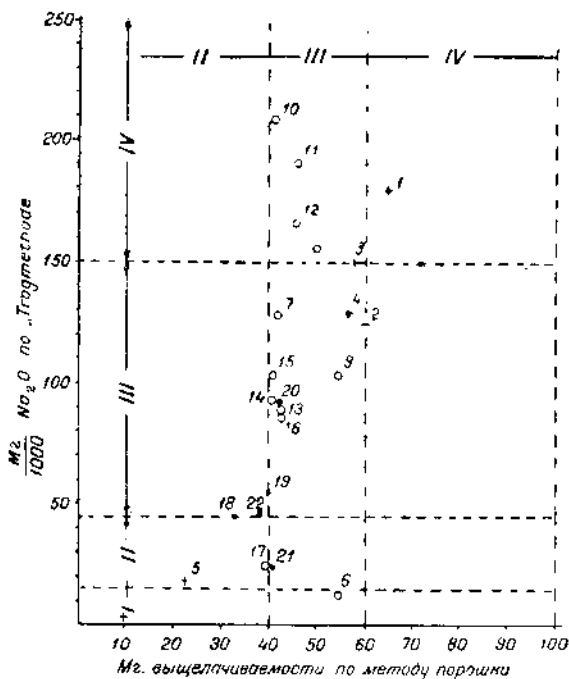


Рис. 22б. Сравнение результатов определений по методу порошка и по методу "Trogmethode"

методам. Для большинства стекол получено хорошее совпадение; наблюдавшиеся в некоторых случаях отклонения надо отнести за счет того, что поверхности во время формовки и термической обработки приобрели свойства, отличные от внутренних слоев стекла. Используя дополнительные данные, имеющиеся в ранее проведенных работах, авторы на основании накопившегося значительного количества материала установили границы пригодности тех или других стекол для практического применения. Оказалось, что стекла, проявившие себя на практике как хорошие, принадлежат к гидролитическому классу II и к первой половине класса III (примерно до изолита 50 по методу порошка Кеппелера); стекла второй половины класса III и первой половины класса IV можно считать удовлетворительными; стекла, принадлежащие к гидролитическому классу V, совершенно не годны для употребления. При этом нужно конечно принимать во внимание климатические условия и условия хранения стекла: хранение во влажной и теплой атмосфере, продолжительное соприкосновение с влажными предметами, а также эксплуатацию их в жарком влажном климате безусловно можно считать ненормальными условиями. В нормальных условиях стекла, отнесенные к группе удовлетворительных, также могут хорошо служить.

Результаты проведенного исследования авторы представили на двух диаграммах (рис. 22а и б), на основании которых можно получить представление о границах составов хороших и плохих листовых стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ работа, проведенная в 1935 г. в физико-химическом секторе Института стекла в области химической устойчивости стекол, разбивается на две основные части:

1) проверка наиболее важных и имеющих наибольшее распространение методов определения химической устойчивости стекла и получение переводных коэффициентов для перехода от одного метода к другому и

2) разработка ускоренных методов определения этого свойства.

В первой части работы были проверены четыре метода порошка, два метода определения выщелачиваемости формовых поверхностей, а также метод определения естественной щелочности и щелочности выветривания по Милиусу.

Для всех проверенных методов были получены переводные коэффициенты.

Во второй части работы был разработан ускоренный метод порошка, а также оригинальный метод определения выщелачиваемости поверхности листового стекла. Попытка применить для последней цели видоизмененную подэозиновую пробу Милиуса не увенчалась успехом.

1. ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ

ПОДГОТОВКА МАТЕРИАЛА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы для испытания были изготовлены на опытном стекольном заводе Института стекла из стекломассы, взятой из ванной печи.

Согласно анализу, произведенному в аналитической лаборатории института, состав стекла был следующий (в %):

SiO_2	72,05
SO_3	0,43
TiO_2	Следы
Al_2O_3	0,32
Fe_2O_3	0,15
CaO	10,98
Na_2O	16,11

100,04

Состав данного стекла приближается к старому составу стекла Фурко и по месту, занимаемому на диаграмме Кеппелера — Иппаха с изолятами, оно принадлежит к IV гидролитическому классу

* В проведении экспериментальной части принимала участие лаборант В. Г. Дмитриева.

Милиуса. Удельный вес данного стекла определялся в физической лаборатории Института стекла и был найден равным 2,61.

Для определения выщелачиваемости формовых поверхностей по Милиусу были изготовлены круглодонные толстостенные колбы емкостью около 300 см³, выдувавшиеся ручным способом в деревянной форме. Кроме того были изготовлены в чугуновой форме бутылки цилиндрической формы емкостью около 200 см³. Для получения порошка были отлиты пластинки стекла толщиной в 20 мм. Одновременно были вылиты пластинки стандартного размера для пробы на естественную щелочность (минутная проба) и щелочность выветривания по Милиусу.

Ввиду того что, как указывалось выше, химическая устойчивость поверхности стеклянного изделия сильно изменяется в зависимости от термической обработки, полученные изделия были отожжены следующим образом:

1. Часть колб охлаждалась в деревянном ящике, выложенном асбестом и наполненном горячим песком. Это было сделано с целью избежать действия дымовых газов, сильно влияющих на химическую устойчивость поверхности стекла.

2. Остальные колбы отжигались в печке один раз, причем они были положены с неотрезанными колпачками: отверстие для прохода газов было весьма небольшим. Отжиг производился в течение 17 час. при температуре 500°.

3. Часть колб, отожженных один раз с неотрезанными колпачками, была подвергнута после отрезки колпачков повторному отжигу в том же печке в продолжение 42 час.

4. Флаконы отжигались один раз, но колпачки были отрезаны, так что отверстие для прохода газов было достаточно большое (диаметр отверстия—1,5 см).

5. Пластинки для изготовления порошка также отжигались два раза вместе с колбами.

После отжига все изделия были просмотрены в полярископе; колбы, прошедшие через вторичный отжиг, были отожжены хорошо; отжигавшиеся один раз—вполне удовлетворительно; пластинки также были отожжены удовлетворительно.

ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ

Испытания химической устойчивости методом порошка производились в посуде фирмы Шотт, „Пирекс“ или завода „Дружная Горка“. В тех случаях, когда приходилось пользоваться новой посудой, она подвергалась следующей подготовке: колбы, предварительно хорошо вымытые и пропаренные, наполнялись крепким раствором щелочи и выдерживались в течение 20 дней, затем колбы выдерживались около месяца с дистиллированной водой, после чего кипятились в течение 5 час. с обратным холодильником, с которым в дальнейшем производились опыты.

В полученном после кипячения растворе определялся вес сухого остатка; при нескольких повторных определениях эта величина получалась незначительной и весьма постоянной.

Для характеристики этого процесса можно привести данные, полученные нами при подготовке колбочки и холодильника для проведения опытов по ускоренному методу порошка; колбочка была свежe выдута стеклодувом из стекла завода „Дружная Горка“.

№ пробы	Продолжительность выщелачивания водой (в часах)	На титрование пошло 0,01 NHCl (в см^3)
1	1	0,1
2	1	0,085
3	1	0,060
4	1	0,060
5	1	0,060
6	1	0,03
7	1	0,03
8	1	0,03
9	1	0,03 (1 капля)

На этом мы считали обработку законченной и посуду—готовой для проведения в ней опытов.

При подготовке посуды следует обратить особенное внимание на колбы, в которых производится выщелачивание и подогревается вода для опытов; что касается колб для титрования, то они в данном случае играют второстепенную роль.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНОЙ ВОДЫ

Дистиллированная вода, применявшаяся для определений, была приготовлена путем вторичной перегонки обычной лабораторной дистиллированной воды; для лучшей очистки воды от органических примесей в колбу для перегонки прибавлялось несколько кристалликов перекиси марганца: готовая вода сохранялась в стеклянной бутылки с притертой пробкой, находившейся долгое время в употреблении и перед наполнением тщательно пропаренной.

Несмотря на такую подготовку, вода все-таки не получалась совершенно нейтральной,—щелочность ее определялась перед каждым опытом путем титрования 0,01N раствором HCl ; в результаты опыта вносилась соответствующая поправка.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОРОШКА

Порошок стекла с диаметром зерен, соответствующим каждому из проверяемых методов, готовился следующим образом. Куски стекла (из толстых пластинок) весом около 100 г разбивались в большой фарфоровой ступке и просеивались через соответствующие для данного метода два сита. Сита перед каждым новым определением тщательно вычищались. Для опытов употреблялась фракция, прошедшая через одно сито и оставшаяся на другом сите.

Кусочки стекла, не прошедшие через первое сито, растирались и просеивались снова; последующие растирание и измельчение производились через короткие промежутки времени таким образом, что порция стекла быстро растиралась и сейчас же

просеивалась, так как продолжительное растирание влечет за собой образование большого количества пыли, что является нежелательным. Растирание производилось таким образом, что зерна как бы обкатывались пестиком; это содействует приданию зернам круглой формы. Просеивание при помощи обоих сит вместе производилось чрезвычайно осторожно с тем, чтобы через верхнее сито не прошли более крупные зерна. Нижнее же сито отдельно встряхивалось очень энергично для того, чтобы освободиться от пыли и более мелких зерен.

Далее следовало отделение круглых зерен от плоских. Для этой цели порошок высыпался на деревянную дощечку (размером приблизительно 75×50 см), которую держали в наклонном положении; при постукивании рукой о верхний край дощечки круглые зерна скатывались, а плоские задерживались.

Последняя операция — сортировка зерна, для чего небольшое количество порошка высыпалось на черную бумагу и под лупой (при достаточном навыке можно и без лупы) отбирались пинцетом зерна правильной формы (круглые) и приблизительно одинакового размера. Зерна, имевшие неправильную форму (с острыми краями и небольшого размера), а также иглоподобные отбрасывались. Отобранный порошок отмывался от пыли декантацией безводным спиртом, высушивался при $110-120^\circ\text{C}$ и сохранялся в эксикаторе в банке с притертой пробкой.

Примечание. Известно, что однородность стеклянного порошка, достигаемая при правильном и тщательном отборе зерен, играет большую роль в смысле получения приблизительно одинаковой поверхности выщелачиваемого стекла. Опытами над порошком с отобранными и неотобранными иглками установлено, что разница в результатах может достигать до $10-15\%$, в то время как обычно допускаемая средняя относительная ошибка при определениях по этому методу составляет около $5-6\%$. В целях получения большей точности результатов безусловно необходимо рекомендовать применение отобранного (отсортированного) порошка, несмотря на то что отбор зерен является в смысле времени весьма трудоемким процессом. В исключительных случаях, когда требуется срочно произвести ориентировочное определение, можно пожертвовать известной долей точности и производить испытание с неотобранным порошком, что сокращает продолжительность опыта почти вдвое. Необходимо только принимать во внимание размер ошибки, могущей при этом получиться.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ ФОРМОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

МЕТОД МИЛИУСА

Существуют два метода Милиуса для определения выщелачиваемости формовых поверхностей полый посуды — старый и новый.

По старому методу сосуд обрабатывается сперва 3 дня, а затем 7 дней дистиллированной водой при 18° . В заключение следует 3-часовое выщелачивание водой при 80° . Количество перешедшей в раствор после всех трех обработок щелочи определяется титрованием $0,01N$ HCl в присутствии индикатора иодоэозина; результат выражается в тысячных долях миллиграмма Na_2O на 1 дм^2 выщелачиваемой поверхности.

По новому методу выщелачивание производится 3 часа при 80° без всякой предварительной подготовки. Раствор после выщелачивания титруется $0,01N$ HCl в присутствии индикатора метилрота.

Для нового метода Милиус дал следующую гидролитическую классификацию аппаратных стекол.

Гидролитический класс	$\frac{мг}{1000}$ Na_2O на $1 д.м^2$
I — не изменяемые водой стекла . . .	0—15
II — устойчивые стекла	15—45
III — более твердые аппаратные стекла .	45—150
IV — „ мягкие „	150—600
V — неудовлетворительные стекла . . .	> 600

В настоящее время старый метод почти окончательно вытеснен новым. Определение выщелачиваемости формовых поверхностей производилось нами также по новому методу Милиуса.

Для титрования применялся $0,01N$ раствор HCl , титр которого был установлен по буре в присутствии индикатора метилрота; последний приготавлился растворением $0,1 г$ метилрота в $100 см^3$ 96%-ного спирта.

Параллельно с титрованием раствора после опыта производилось определение щелочности воды, применявшейся для опыта, и вводилась соответствующая поправка.

Так как метилрот чрезвычайно чувствителен к присутствию CO_2 , то следует титровать раствор всегда в горячем состоянии, иначе могут получиться большие расхождения в результатах определения. Установлено, что равновесие между CO_2 и H_2O устанавливается медленно; поэтому подогревание раствора следует производить с умеренной скоростью.

Определение выщелачиваемости по методу Милиуса сводилось к следующему. Колбы вставлялись в слегка нагретую водяную баню; вода для выщелачивания нагревалась отдельно в колбе из шоттского стекла. Когда температура воды достигла 80° , испытуемая колба наполнялась ею и выдерживалась после этого 3 часа. Температура воды в колбе и водяной бане измерялась во время опыта отдельными термометрами и колебалась в колбе в пределах $\pm 2^{\circ}$. Уровень воды в колбе поддерживался во время опыта постоянным. По окончании опыта колба охлаждалась, доливалась водой до метки; затем

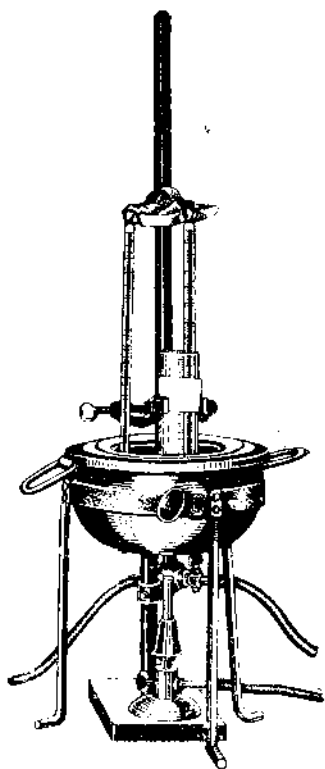


Рис. 23. Установка для определения выщелачиваемости формовых поверхностей по методу Милиуса

после определения объема * производилось титрование раствора

Общий вид установки для определения химической устойчивости по методу Милиуса изображен на рис. 23.

Для вычисления результатов по этому методу необходимо точно измерить выщелачиваемую поверхность.

В виду того что у нас колбы были круглодонные и имели форму правильного шара, мы могли вычислить поверхность колбы из ее объема V .

Для расчета поверхности колбы применялась формула:

$$\lg S = -0,6840 - 0,667 \lg V.$$

Например для колбы, объем которой равнялся 300 см^3 :

$$\lg S = -0,6840 - 0,667 \cdot 2,4771 = -2,3310,$$

откуда

$$S = 215 \text{ см}^2 = 2,15 \text{ дм}^2 **.$$

В полученное значение S вносилась поправка на поверхность, занимаемую водой в горлышке, которая не подвергалась выщелачиванию ***.

Как уже указывалось выше, мы произвели испытание трех сортов колб, отличающихся между собой по режиму отжига, а именно:

- 1) колбы отжигались в отсутствии дымовых газов;
- 2) колбы отжигались в опечке один раз с неотрезанными колпачками;
- 3) колбы отжигались вторично после отрезки колпачков.

Результаты определений представлены в табл. 21, 22 и 23.

* Объем определялся путем взвешивания.

** Для наглядности приводим более подробный расчет:

$$4/3\pi r^3 = 300 \text{ см}^3;$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{300 \cdot 3}{4\pi}};$$

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\sqrt[3]{\frac{300 \cdot 3}{4\pi}} \right)^2;$$

$$\lg S = 4\pi \left(\frac{300 \cdot 3}{4\pi} \right)^{2/3} = \lg 12,56 \cdot \frac{2}{3} (\lg 900 - \lg 12,56) =$$

$$= -1,09899 + \frac{2}{3} (2,95424 - 1,09899) = -1,09899 + 1,2335 = -2,33249;$$

$$S = 215 \text{ см}^2 = 2,15 \text{ дм}^2.$$

*** $D = 2,8 \text{ см}$; $r = 1,4 \text{ см}$; $S = \pi r^2 = 1,4^2 \cdot 3,14 = 6,15 \text{ см}^2 = 0,0615 \text{ дм}^2$. Выщелачиваемая поверхность равна: $2,15 - 0,0615 = 2,0885 \text{ дм}^2$.

Таблица 21

Испытание химической устойчивости колб, отожженных в ящике
(качество отжига удовлетворительное)

Метод Миллуса

№ опыта	Объем колбы (в см ³)	Поверхность колбы (в дм ²)	На титрова- ние пошло 0,01N HCl (в см ³)	Выщелочилось Na ₂ O	
				Всего (в мл)	На 1 дм ² ($\frac{\text{мл}}{1000}$)
1	284	2,029	2,70	1,10711	545
2	274	1,9795	2,60	1,0661	539
3	278	1,988	2,65	1,0866	548
4	282	2,0195	2,60	1,0661	528
5	281	2,0145	2,65	1,0866	539
6	280	2,0100	2,65	1,0866	540
Среднее					540

Средняя относительная ошибка — 0,83%.

Таблица 22

Выщелачиваемость колб, отожженных в печи один раз в течение 17 час.
при температуре 500° (качество отжига вполне удовлетворительное)

Метод Миллуса

№ опыта	Объем колбы (в см ³)	Выщелачивае- мая поверхность колб (в дм ²)	На титрова- ние пошло 0,01 N HCl (в см ³)	Выщелочилось Na ₂ O	
				Всего (в мл)	На 1 дм ² ($\frac{\text{мл}}{1000}$)
1	300	2,00	2,58	1,0579	506
2	280	2,01	2,24	0,9185	457
3	290	2,0585	2,32	0,9513	462
4	295	2,0825	2,54	1,0292	494
5	305	2,131	2,44	0,9847	462
6	300	2,09	2,55	1,0456	500
7	310	2,155	2,325	0,9533	442
8	305	2,131	2,290	0,9390	441
9	310	2,155	2,481	1,0169	472
10	290	2,0585	2,03	1,0702	520
11	280	2,0100	2,52	1,0333	514
12	301	2,0900	2,70	1,1071	530
13	310	2,155	2,79	1,4401	531
14	285	2,034	2,69	1,1030	542
15	303	2,1210	2,82	1,1563	545
16	300	2,0900	2,79	1,1441	547
17	290	2,0585	2,68	1,0989	534
18	295	2,0825	2,30	0,943092	453
19	310	2,155	2,73	1,1191	519
Среднее					488

Средняя относительная ошибка — 6,7%.

Примечание. Колбы были покрыты внутри белым налетом, который смы-
вался перед испытанием дистиллированной водой.

Таблица 23

Выщелачиваемость колб после вторичного отжига в опечке в течение 59 час.
(качество отжига хорошее)

Метод Милиуса

№ опыта	Объем колбы (в см ³)	Поверхность колбы (в дм ²)	На титрование пошло 0,01N HCl (в см ³)	Выщелочилось Na ₂ O	
				Всего (в мл)	На 1 дм ² (в $\frac{\text{мл}}{1000}$)
1	293	2,073	1,17	0,47995	231
2	320	2,202	1,22	0,5002	227
3	302	2,120	1,20	0,49205	232
4	296	2,0875	1,12	0,4592	220
5	297	2,0925	1,20	0,49205	235
6	288	2,0485	1,11	0,4551	222
7	294	2,0780	1,25	0,51255	247
8	295	2,0825	1,25	0,51255	246
9	293	2,073	1,15	0,4715	227
10	285	2,034	1,20	0,49205	242
11	302	2,120	1,25	0,51255	242
				Среднее	234

Средняя относительная ошибка — 3,37%

Примечание. Налета на внутренних стенках колбы не было; перед опытом они не промывались.

Помимо испытания колб производилось также выщелачивание флаконов цилиндрической формы емкостью около 200 см³, которые также отжигались один раз вместе с колбами, но колпачки у них были отрезаны, так что дымовые газы могли свободно проходить внутрь флакона и воздействовать на его поверхность.

Поверхность флаконов вычислялась по формуле цилиндра, считая только высоту и основание, т. е. поверхность, покрытую водой:

$$S = 2\pi rl + \pi r^2,$$

где l — высота выщелачиваемого сосуда, r — радиус дна сосуда.

Результаты опытов по выщелачиванию флаконов представлены в табл. 24.

Из результатов исследования очевидно, какое сильное влияние оказывают условия и продолжительность отжига на свойства стеклянных поверхностей. Выщелачиваемость колб, подвергшихся вторичному отжигу, уменьшилась почти вдвое по сравнению с отожженными лишь один раз. Выщелачиваемость флаконов, которые также отжигались один раз, незначительно отличается от таковой же для колб, отжигавшихся в аналогичных условиях. Небольшое различие в полученных значениях следует по видимому отнести за счет разницы в соотношениях между их поверхностью и объемом, что, как указывалось в литературном обзоре, имеет весьма существенное значение.

Выщелачиваемость флаконов, отожженных в опечке один раз в течение 17 час. при температуре 500° (качество отжига хорошее)

Метод Милиуса

№ опыта	Поверхность флакона (в дм ²)	На титрование пошло 0,01N HCl (в см ³)	Выщелочилось Na ₂ O	
			Всего (в мл)	На 1 дм ² (в $\frac{мл}{1000}$)
1	1,609	2,30	0,9431	586
2	1,6187	2,30	0,9431	583
3	1,536	2,20	0,9021	587
4	1,496	1,85	0,7586	507
5	1,445	1,75	0,7176	481
6	1,493	1,60	0,6561	486
7	1,511	2,05	0,8406	536
8	1,625	2,30	0,9431	580
9	1,660	2,35	0,9633	580
10	1,588	2,25	0,9226	580
11	1,574	2,15	0,8816	561
12	1,574	2,10	0,8611	547
Среднее				551

Средняя относительная ошибка — 6%.

Примечание. Флаконы перед испытанием не промывались.

МЕТОД ГЕРМАНСКОГО СТЕКЛОТЕХНИЧЕСКОГО О-ВА (D. G. G.)

Полые сосуды выщелачиваются 3 часа при 100°. Раствор после выщелачивания титруется, как и при методе Милиуса, 0,01N HCl в присутствии метилрота.

Для этого метода существует следующая гидролитическая классификация для аппаратных стекол.

Гидролитические классы	$\frac{мл}{1000}$ Na ₂ O на 1 дм ²
I — неизменяемые водой стекла	0—50
II — устойчивые стекла	50—150
III — более твердые аппаратные стекла	150—400
IV — „ мягкие „	400—1600
V — несовместительные „	> 1600

Испытания производились так же, как и по методу Милиуса, с той лишь разницей, что колбы нагревались на бане, наполненной не водой, а 25%-ным раствором CaCl₂; температура в бане была равна 105—106°, а внутри колбы — 100°.

Были получены следующие результаты:

Средняя выщелачиваемость Na₂O
на 1 дм² $\left(в \frac{мл}{1000} \right)$

Колбы, отожженные один раз	1425
„ „ „ два раза	709
Флаконы „ „ один раз	1584

Полученные результаты показывают, что и в данном случае наблюдаются те же закономерности в отношении влияния отжига, что и при испытаниях по методу Милиуса.

Следует еще упомянуть о методе колориметрического испытания выщелачиваемости формовых поверхностей, предложенном Милиусом и заключающемся в следующем. Испытуемые стеклянные сосуды выдерживаются с раствором фенолфталеина в воде (суспензия 0,1 г фенолфталеина на 1 л дистиллированной воды). Интенсивность образующейся в сосуде окраски сравнивается с эталонным раствором, содержащим 0,01 г фенолфталеина в 1 л 0,1%-ного раствора NaOH. Сравнение можно производить в колориметре любого типа. Однако этот способ, обладая преимуществами в отношении простоты выполнения, не отличается большой точностью вследствие высокой чувствительности фенолфталеина даже к таким слабым кислотам, как угольная, кремневая и борная, влияющим на окраску испытуемого и эталонного растворов. Чем хуже сорт стекла, тем менее точной делается эта проба.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛА МЕТОДОМ ПОРОШКА

Методы порошка для определения химической устойчивости стекла заслуживают особенного внимания, так как они являются универсальными — применяются для испытания всякого рода изделий. Помимо того они обладают тем преимуществом, что дают возможность применять большие поверхности при относительно малых количествах стекла и тем самым получать сравнительно большое количество перешедшего в раствор вещества. Большинство авторитетов в области изучения химической устойчивости стекла пришло в настоящее время к заключению, что для полной характеристики стекла в отношении этого свойства необходимо, кроме определения выщелачиваемости формовой поверхности образца стандартных формы и размера, исследовать его также и методом порошка. Все единодушно сошлись на том, что при испытании стекла любым стандартным методом, а методом порошка в особенности, следует обращать особенное внимание на точное соблюдение всех деталей выполнения испытания. Пренебрежение к этим деталям может сильно отразиться в неблагоприятную сторону на результатах опыта.

Ввиду того что методов порошка вообще существует очень много, мы выбрали для проверки четыре метода, наиболее важных и имеющих в настоящее время наибольшее распространение: метод Кепелера (ганноверский), стандартный метод Германского стеклотехнического общества (D. G. G.), метод Тернера и метод Института стекла (старый).

В заключение будет описан ускоренный метод порошка, разработанный в 1935 г. в физико-химическом секторе Института стекла.

МЕТОД КЕППЕЛЕРА (ГАННОВЕРСКИЙ)

По этому методу испытание производится следующим образом. 20 г порошка стекла (уд. вес 2,584) с диаметром зерен в 0,12—0,2 мм (сита с 900 и 2500 *отв/см²*) обрабатывается в течение 5 час. 100 см³ дистиллированной воды, свободной от углекислоты. Выщелачивание производится в плоскодонной колбочке емкостью в 150 см³, соединенной с обратным холодильником и погруженной в кипящую водяную баню. Во избежание попадания в раствор углекислоты верхняя часть холодильника закрывается трубкой, наполненной натронной известью. По окончании выщелачивания колба быстро охлаждается, и раствор отфильтровывается в сухую эрленмейеровскую колбу из иенского стекла; 75 см³ раствора выпаривается на водяной бане во взвешенной платиновой чашке, после чего высушивается 1 час в сушильном шкафу при 150°.

Вес сухого остатка, перечисленный на объем всего раствора, дает количество перешедшего в раствор вещества и служит характеристикой химической устойчивости данного стекла.

Выщелачиваемость колбы и холодильника была определена перед началом опытов 6 раз, и во всех случаях была получена постоянная величина—0,0016 г; при подсчете результатов опыта была внесена соответствующая поправка.

Установка для определения химической устойчивости по методу Кеппелера изображена на рис. 24.

Для метода Кеппелера установлена следующая классификация для аппаратных стекол:

Гидролитический класс	мг Na ₂ O на 100 см ³ раствора
I — не изменяемые водой стекла . . .	20
II — устойчивые стекла	20—40
III — более твердые аппаратные стекла	40—60
IV — „ мягкие „	60—100
V — неудовлетворительные „	> 100

Навеска для испытания стекла по этому методу вычислялась по формуле:

$$x = \frac{20 \cdot S}{2,584},$$

где S —удельный вес испытуемого стекла.

На основании подсчета нами была взята навеска в 20,22 г.

Результаты испытаний химической устойчивости нашего стекла по методу порошка Кеппелера представлены в табл. 25.

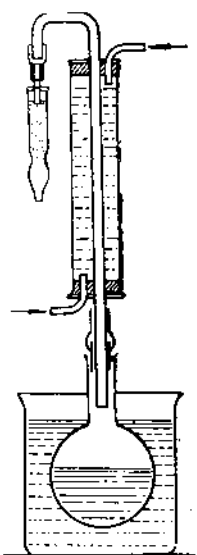


Рис. 24. Установка для определения химической устойчивости стекла по методу порошка Кеппелера

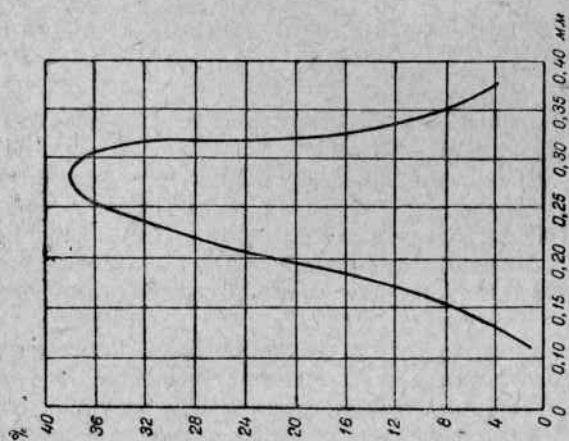


Рис. 25. Кривая распределения зерен в порошке для определения химической устойчивости по методу Кенпелера

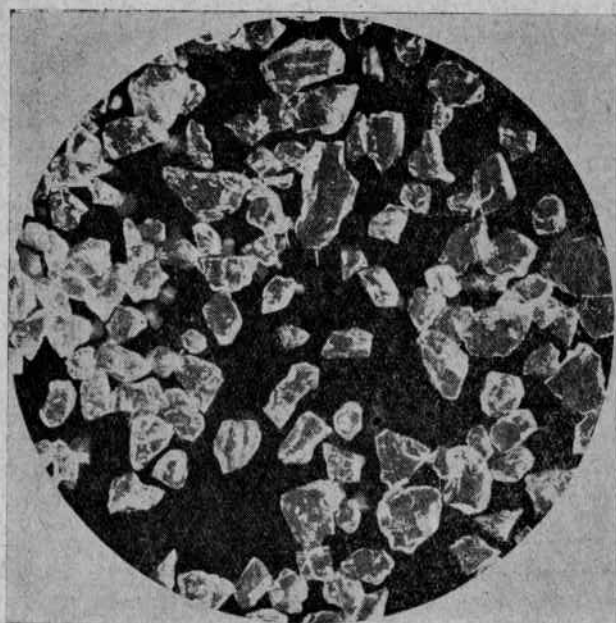


Рис. 26

С целью выяснения размеров зерен стеклянного порошка, а также степени однородности его отмытый от пыли и высушенный порошок исследовался под микроскопом, снабженным окуляр-микрометром.

Т а б л и ц а 25

Определение химической устойчивости стекла из ванн печи опытного стекольного завода (по методу порошка Кеппелера) (навеска — 20,22 г)

№ опыта	Вес сухого остатка (в мл на 100 см ³ раствора)
1	36,6
2	32,8
3	28,4
4	34,1
5	32,0
6	30,7
7	31,4

Среднее 32,2

Средняя относительная ошибка—5,6%

Т а б л и ц а 26

Распределение зерен по размерам в порошке (сита в 900—2500 отв/см²)

Размер зерен (в мм)	Количество зерен	Процентное содержание в данной навеске
0,10—0,20	12	6,0
0,20—0,25	68	34,0
0,25—0,30	76	38,0
0,30—0,35	37	18,5
0,35—0,40	7	3,5

Результаты измерения 200 зерен представлены в табл. 26.

На основании этих результатов мы построили кривую распределения зерен в порошке для метода Кеппелера, которая изображена на рис. 25.

Общий вид под микроскопом порошка, применявшегося при определениях по методу Кеппелера, можно видеть из рис. 26.

СТАНДАРТНЫЙ МЕТОД ГЕРМАНСКОГО СТЕКЛОТЕХНИЧЕСКОГО О-ВА (Д. Г. Г.)

Определение химической устойчивости стекла по этому методу производится следующим образом.

Навеска в 10 г порошка, просеянного через сита с 144 и 400 отв/см², отвечающая объему в 4 см³ стекла уд. веса 2,5, нагревается с 100 см³ дистиллированной воды в течение 5 час. в эрленмейеровской колбе емкостью в 200 см³ (стеклянный порошок просто высыпается на дно колбы), соединенной с обратным холодильником.

Нагревание производится на водяной бане, наполненной кипящим 30%-ным раствором CaCl₂; температура бани 106—108.

По окончании выщелачивания стеклянный порошок отфильтровывается; 75 см³ фильтрата выпаривается и высушивается при 150.

Полученная величина пересчитывается на весь объем; результат определения выражается в миллиграммах сухого остатка на 100 см³ раствора.

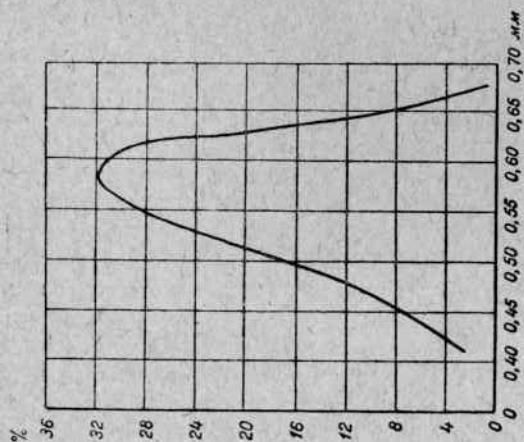


Рис. 27. Кривая распределения зерен в порошке для определения химической устойчивости по стандартному методу D, G, G

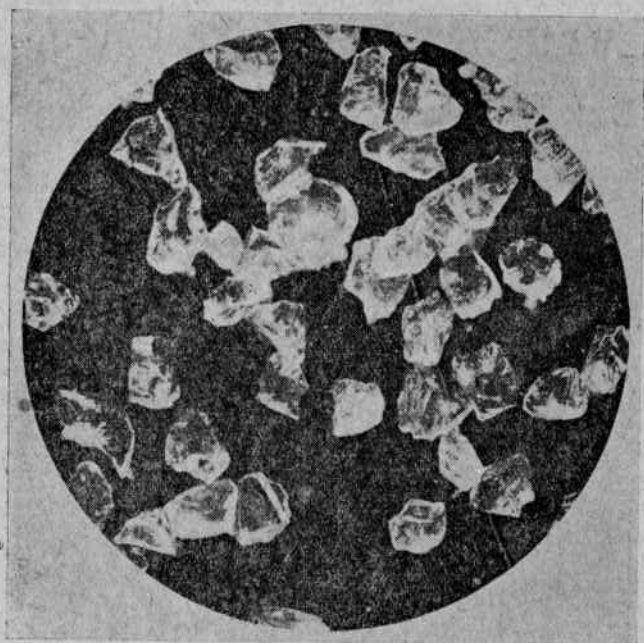


Рис. 28

Для этого метода предложена следующая классификация для аппаратных стекол:

Гидролитические классы	мг сухого остатка на 100 см ³ раствора
I — не изменяемые водой стекла . . .	0—10
II — устойчивые стекла	10—15
III — более твердые аппаратные стекла	15—25
IV — „ мягкие „ „	25—50
V — неудовлетворительные „ „	> 50

Результаты испытаний химической устойчивости нашего стекла по методу D. G. G. представлены в табл. 27.

Результаты измерения размеров зерен под микроскопом и кривая распределения зерен в порошке, применявшемся для определений химической устойчивости по стандартному методу D. G. G., представлены в табл. 28 и на рис. 27.

Таблица 27

Определение химической устойчивости стекла из ванной печи опытного стекольного завода (по методу порошка D. G. G.) (навеска—10, 45 г.)

№ опыта	Вес сухого остатка (в мг на 100 см ³ раствора)
1	17,1
2	18,4
3	17,1
4	17,1
5	17,7
6	18,4
7	18,4
8	19,3

Среднее 18,0

Средняя относительная ошибка—3,7%.

Таблица 28

Распределение зерен по размерам в порошке (Сита 144—400 отв/см². Навеска порошка—0,1038 г. Количество зерен—120 шт.)

Размер зер- на (в мм)	Количе- ство зерен	Процентное содержание в данной навеске
0,38—0,45	5	2,5
0,45—0,50	32	16,0
0,50—0,55	34	17,0
0,55—0,60	63	31,5
0,60—0,65	25	12,5
0,65—0,70	30	15,0
0,70—0,75	7	3,5
0,75—0,86	4	2,0

Представление об общем виде под микроскопом порошка, применявшегося при определениях по стандартному методу D. G. G., дает рис. 28.

МЕТОД ТЕРНЕРА

По методу Тернера для исследования берется стеклянный порошок, просеянный через сита с 64 и 144 отв/см². Навеска порошка в 10 г (уд. вес 2,5—4; для нашего стекла навеска составляла 10,45 г) насыпается в платиновую корзиночку с 900 отв/см², которая подвешивается в эрленмейеровской колбе из иенского стекла емкостью в 500 см³. Колба наполняется 400 см³ кипящей дистиллированной воды, соединяется с обратным холодильником (преимущественно с шарами) и кипятится 1 час. Корзиночка должна быть подвешена таким образом, чтобы все стекло было покрыто водой. По окончании кипячения корзиночка вынимается, высушивается до

постоянного веса при 110—120° и взвешивается. Мы применяли корзиночку следующих размеров: высота—3,45 см и внутренний диаметр—2,8 см.

Результатирующие данные выражаются потерей в весе стекла; дополнительно определяется количество перешедшей в раствор щелочи посредством титрования филътрата 0,01N HCl.

Общий вид установки для определения химической устойчивости по методу Тернера представлен на рис. 29.

Данные, полученные при исследовании нашего стекла по методу Тернера, представлены в табл. 29.

Таблица 29
Определение химической устойчивости стекла из ванной печи опытного стекольного завода (по методу порошка Тернера) (навеска 10,45 г.)

№ опыта	Потеря в весе стекла (в мг)	Потеря в весе стекла (в %)	На титрование филътрата пошло 0,01N HCl (в см ³)
1	3,4	0,032	6,15
2	5,0	0,048	—
3	3,7	0,035	6,10
4	5,0	0,048	6,20
5	4,0	0,038	5,95
6	5,0	0,048	6,20
7	4,0	0,038	6,20
8	4,9	0,047	6,05
9	4,5	0,043	6,00
10	4,7	0,045	6,00
11	4,7	0,045	—
Среднее	4,4	0,0425	6,09

Средняя относительная ошибка — 11,3%

Результаты измерения размеров зерен в порошке, применявшемся при определении по методу Тернера, представлены в табл. 30, а кривая распределения зерен в этом порошке—на рис. 30.

Общий вид зерен под микроскопом можно видеть на рис. 31.

Таблица 30
Распределение зерен по размерам в порошке (Сита в 64—144 отв/см². Навеска зерна—0,1546 г. Количество зерен—368 шт.)

Размер зерна (в мм)	Количество зерен	Процентное содержание в данной навеске	Размер зерна (в мм)	Количество зерен	Процентное содержание в данной навеске
0,48—0,60	2,0	1	0,80—0,90	61,0	30,5
0,60—0,70	36,0	18	0,90—1,01	35,0	17,5
0,70—0,80	66,0	33			

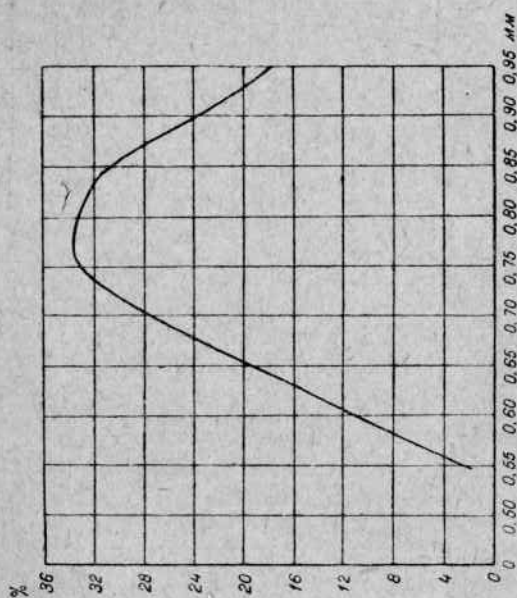


Рис. 30. Кривая распределения зерен в порошок для определения химической устойчивости стекла по методу Тернера

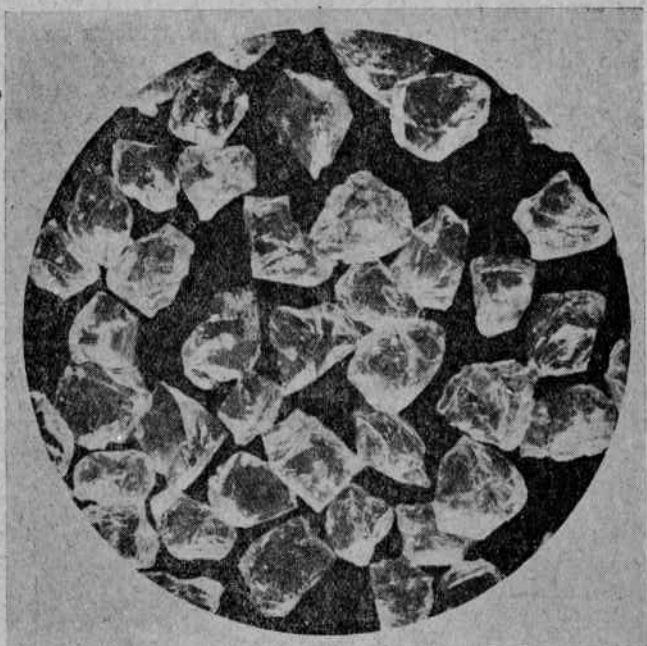


Рис. 31

МЕТОД ИНСТИТУТА СТЕКЛА (СТАРЫЙ)

Метод Института стекла представляет собой видоизмененный метод Тернера. Наиболее существенное изменение заключается в том, что по окончании опыта корзиночка с порошком стекла промывается 2—3 раза горячей водой, а затем безводным алкоголем, после чего высушивается и взвешивается. Отколовшиеся во время опыта небольшие чешуйки стекла, высыпавшиеся на дно колбы, отфильтровываются и взвешиваются отдельно. При определении потери в весе, которой выражаются результаты опыта, эта величина также принимается во внимание.

Результаты опытов, проведенных по методу Института стекла, представлены в табл. 31.

Таблица 31

Определение химической устойчивости стекла с ванной печи опытного стекольного завода (по методу порошка Института стекла — старому)
(Навеска—10,45 г)

№ опыта	Разность в весе стекла до и после опыта (в мг)	Вес отколовшихся чешуек (в мг)	Потеря в весе стекла (в мг)	Потеря в весе (в %)	На титрование фильтра пошло 0,01N HCl (в см ³)
1	4,4	—	4,4	0,042	5,9
2	4,4	0,4	4,0	0,038	5,7
3	3,2	0,4	2,8	0,027	5,2
4	4,0	—	4,0	0,038	5,55
5	5,3	1,6	3,7	0,035	5,45
6	4,2	1,0	3,2	0,030	5,40
7	5,0	1,0	4,0	0,038	—
Среднее . . .	4,4	0,8	3,7	0,0354	5,64

Средняя относительная ошибка — 13%.

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ИНСТИТУТА СТЕКЛА

Рассмотренные выше методы порошка, применяющиеся в зарубежной практике, а частично также в наших лабораториях, требуют для своего выполнения продолжительного времени; кроме того для проведения большинства из них необходимо наличие платинового оборудования. Поэтому методы эти не могли быть рекомендованы нашим заводским лабораториям для быстрого контроля продукции, вследствие чего потребовалась разработка более ускоренного и упрощенного метода, что и было выполнено.

Все предварительные опыты по разработке ускоренного метода порошка проводились со стеклом, которое применялось при предыдущей работе по проверке существующих методов.

Из опубликованных в иностранной литературе методов порошка наиболее ускоренным является метод Фишера—Теполя¹⁵⁵, с проверки которого и была начата наша работа. По этому методу 2 г

порошка с величиной зерен в 0,30—0,49 мм (144—400 *отв/см²*) высыпается в мерную колбочку на 50 *см³* и отмывается от пыли шестикратным декантированием холодной нейтральной водой. Колба наполняется водой приблизительно до метки, нагревается в течение 1 часа на кипящей водяной бане, охлаждается и снова долиняется до метки; 25 *см³* оттитровывается 0,01*N* раствором HCl в присутствии 1—2 капель раствора метилроta. Результаты выражаются в кубических сантиметрах HCl, которые пошли на титрование.

Классификация по этому методу стекол для аппаратуры следующая:

Гидролитический класс	На титрование идет 0,01 <i>N</i> HCl (в <i>см³</i>)
I — не изменяемые водой стекла . .	0,0—0,2
II — устойчивые стекла	0,2—0,4
III — более твердые аппаратные стекла	0,4—1,7
IV — „ мягкие „ „	1,7—4,0
V — неудовлетворительные стекла .	4,0 и больше

Таблица 32

Предварительные опыты по разработке ускоренного метода порошка для определения химической устойчивости стекла
(Навеска порошка — 2 г. Температура опыта 100°C.
Продолжительность опыта — 1 час)

Предварительная подготовка стекла	Условия проведения опыта	На титрование пошло 0,01 <i>N</i> раствора HCl (в <i>см³</i>)						Среднее	Средняя относительная ошибка (в %)
		1	2	3	4	5	6		
Взята фракция, просеянная через сита с 144—140 <i>отв/см²</i> . Зерна тщательно отбирались. Порошок промывался спиртом	1. Раствор после опыта отфильтровывался, но не промывался.	0,91	0,905	—	—	—	—	0,907	—
	2. Раствор после опыта не отфильтровывался, а прямо сливался в шоттовскую колбу для титрования.	1,11	1,14	1,126	—	—	—	1,125	1,33
	3. Раствор после опыта сливался для титрования; колбочка промывалась, и все вместе титровалось.	1,15	1,13	1,08	1,0	1,0	—	1,07	5,6
	4. Раствор после опыта фильтровался; фильтр промывался 25 <i>см³</i> воды.	0,953	0,76	0,84	—	—	—	0,82	8
	5. Стекло после опыта промывалось в колбочке 25 <i>см³</i> воды; все вместе титровалось.	—	1,18	1,07	1,12	—	—	1,12	3,3
	6. Стекло не фильтровалось и не промывалось; раствор сливался и титровался.	—	1,10	1,02	1,05	—	—	1,06	2,8

Ввиду того что при проведении испытания химической устойчивости стекла методом порошка весьма важную роль играет точное соблюдение деталей данной методики, пришлось, взяв вышеприведенный метод за основу, заняться уточнением деталей его практического выполнения. Сохранив размеры зерен, которые в дальнейшем в целях ускорения метода были заменены другой фракцией более грубого помола, мы произвели ряд предварительных опытов, в результате чего были получены данные, представленные в табл. 32 и 33.

Таблица 33

Предварительные опыты по разработке ускоренного метода порошка для определения химической устойчивости стекла
(Навеска порошка—2 г. Температура опыта 100°С. Продолжительность опыта—1 час)

Предварительная подготовка стекла	Условия проведения опыта	На титрование пошло 0,01N HCl (в см ³)									Среднее	Средняя относительная ошибка (%)
		1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Взята фракция, просеянная через сита с 64 и 144 отв/см ² . Зерно тщательно отбиралось. Порошок промывался спиртом	Раствор после опыта не фильтровался, и колбочка не промывалась; раствор прямо сливался и титровался	0,93	1,01	0,92	0,93	—	—	—	—	—	0,95	3,2
Порошок промывался после опыта трехкратным декантированием холодной водой		0,83	0,86	0,95	0,90	0,81	0,92	0,82	0,88	0,85	0,86	5,0
Порошок взят с неотобранными иглами; промывался декантированием холодной водой		1,00	0,99	0,98	0,95	0,91	—	—	—	—	0,97	2,9

Примечание. Разница в результатах при определении порошка с неотобранными и неотобранными иглами — 13%.

В результате уточнения деталей мы остановились на следующем ускоренном методе порошка.

2 г стеклянного порошка, прошедшего через сито с 64 отв/см² и задержанного на сите с 144 отв/см² (величина зерен—0,60—0,95 мм) и тщательно отсортированного*, высыпается в плоскодонную колбочку из химически стойкого стекла емкостью в 65—70 см³ и отмывается от пыли трехкратным декантированием холодной нейтральной дистиллированной водой. Промывные воды

* Зерна иглоподобные и неправильной формы отбрасываются; остаются круглые и приблизительно одинакового размера.

отфильтровываются через воронку со складчатым фильтром; зерна, попавшие на фильтр, собираются и присоединяются к основной навеске. Затем колбочка наполняется 50 см³ нейтральной дистиллированной воды, предварительно нагретой до 100°С, соединяется с обратным холодильником и выдерживается в течение 1 часа на кипящей водяной бане. Во избежание попадания в колбочку во время опыта углекислоты из воздуха холодильник закрывается трубкой с натронной известью. По окончании опыта весь раствор сливается в эрленмейеровскую колбу и титруется в горячем состоянии 0,01N раствором HCl в присутствии 2 капель раствора метилроta (концентрация индикатора—0,1 г метилроta в 100 см³ спирта).

Результат выражается в куб. сантиметрах 0,01N HCl, которые пошли на титрование, или в миллиграммах выщелочившегося Na₂O (1 см³ 0,01N HCl соответствует 0,31 мг Na₂O).

Классификация по этому методу для аппаратных стекол следующая:

Гидролитический класс	см ³ 0,01N HCl	мг Na ₂ O
I — не изменяемые водой стекла	0 — 0,32	0 — 0,110
II — устойчивые стекла	0,32 — 0,65	0,110 — 0,20
III — более твердые аппаратные стекла	0,65 — 2,8	0,20 — 0,87
IV — „ мягкие „	2,8 — 6,5	0,87 — 2,0
V — неудовлетворительные стекла „	> 6,5	> 2,0

Для выявления степени чувствительности данного ускоренного метода к изменениям состава стекла были сварены в керосиновой печи семь известково-натриево-кремнеземных стекол с содержанием Na₂O от 14,5 до 17%, причем два из них содержали еще 2,5% Al₂O₃ и 1—2% MgO. Результаты испытаний этих стекол по ускоренному методу порошка представлены в табл. 34.

Таблица 34

Испытание химической устойчивости стекол различного состава по ускоренному методу порошка

№ стекла	Состав стекла (в %)					На титров. пошло 0,01N HCl (в см ³) *							Среднее	Выщелачивание Na ₂ O (в мг)	Средняя отн. ошибка (в %)	Гидролитический класс
	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	1	2	3	4	5	6	7				
1	71	10	2	14,5	2,5	1,27	1,22	1,26	1,36	1,27	1,25	—	1,27	0,52	3,3	III
2	71	10	1	15,5	2,5	1,51	1,54	1,60	1,50	1,42	—	—	1,51	0,62	3,64	III
3	71,5	10,5	—	17	1	2,64	2,42	2,61	2,67	2,42	2,68	—	2,57	1,05	3,9	IV
4	72	10,5	—	16,5	1	1,72	1,93	1,77	1,74	1,75	—	—	1,78	0,73	2,7	III
5	72,5	10,5	—	16	1	1,71	1,66	1,65	1,81	1,73	1,68	—	1,71	0,70	2,51	III
6	73	10,5	—	15,5	1	1,66	1,78	1,66	1,61	1,45	1,59	1,57	1,61	0,66	4,34	III
7	73,5	10,5	—	15	1	1,25	1,31	1,25	1,27	1,27	1,29	—	1,27	0,52	1,33	III

Из полученных данных видно, что в отношении чувствительности этот метод вполне удовлетворяет предъявляемым к нему требованиям.

* Концентрация соляной кислоты была не точно 0,01N, а имела поправку K = 1,3227.

Средняя относительная ошибка при определениях по этому методу составляет 2–5%, так что по точности он не уступает выше рассмотренным, а некоторые из них даже значительно превосходит.

Средняя относительная ошибка вычисляется по формуле:

$$\pm E = \frac{\Delta N_0}{N_0}.$$

Например произведено методом порошка 6 определений. На титрование пошло куб. сантиметров 0,01N HCl:

1-й опыт . . .	$N_1 = 1,71$
2-й " . . .	$N_2 = 1,66$
3-й " . . .	$N_3 = 1,65$
4-й " . . .	$N_4 = 1,81$
5-й " . . .	$N_5 = 1,73$
6-й " . . .	$N_6 = 1,68$

Среднее $N_0 = 1,71$

Далее вычисляем ошибку каждого опыта:

N_1	$(1,71 - 1,71) = 0$
N_2	$(1,71 - 1,66) = 0,05$
N_3	$(1,71 - 1,65) = 0,06$
N_4	$(1,71 - 1,81) = 0,10$
N_5	$(1,71 - 1,73) = 0,02$
N_6	$(1,71 - 1,68) = 0,03$

Среднее $N_0 = 0,043$

Средняя относительная ошибка:

$$\frac{0,043 \cdot 100}{1,71} = 2,51\%.$$

Для испытания одного образца стекла рекомендуется произвести 2–3 определения, для чего требуется 6 г порошка. В случае, если получаются расходящиеся результаты, можно сделать дополнительно еще одно определение и взять среднее.

Средние нормы времени на отдельные операции при определении химической устойчивости стекла по ускоренному методу порошка

Очистка сит, измельчение, просеивание и скатывание . . .	1 час 30 мин.
Отбор иголок из порошка для одного опыта (2 г)	2 " — "
Постановка опыта; отвешивание, отмывание от пыли и установка колбочки; по окончании опыта — титрование и определение индикаторной поправки на воду	— " 30 "
Продолжительность кипячения (в это время можно также производить сортировку зерна)	1 " — "
Вычисление результатов	— " 15 "
Общий расход времени при трех определениях	8–10 час.

Примечание. При производстве испытания с несортированным порошком общая продолжительность испытания при трех определениях составляет 5 час.

Таким образом точный хронометраж каждой отдельной операции при проведении испытания по этому методу показал, что общая сумма потребного времени для испытания одного стекла, считая три определения, составляет от 8 до 10 час.; ни по одному из проверенных нами ранее методов определение не может быть проведено в такой короткий срок. В тех случаях, когда требуется

срочно произвести ориентировочное испытание, можно пожертвовать известной долей точности и брать для опытов порошок сразу после просеивания, не отбирая иголок; это сокращает время испытания почти вдвое. Разница в результатах при испытании отобранного и неотобранного порошков может достигать 10-15%; величины выщелачиваемости остаются в пределах одного и того же гидролитического класса. Преимуществом данного ускоренного метода порошка являются также его чрезвычайная простота и то, что проведение испытания не связано с необходимостью применения платинового оборудования и безводного спирта.

4. ПЕРЕВОДНЫЕ КОЭФИЦИЕНТЫ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛА ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДЕ

Выше уже указывалось, что все методы определения химической устойчивости стекла являются условными и относительными; результаты испытания дают количество выщелоченного вещества за определенный промежуток времени при известных условиях и выражаются в различных единицах. Сравнить между собой данные испытания, проведенных различными методами, не представляется поэтому возможным. В связи с этим мы попытались на основе проведенной работы вывести переводные коэффициенты для перехода от одного метода к другому. Такие коэффициенты должны дать возможность использовать тот обширный литературный материал, который накопился в течение ряда лет.

До экспериментальной работы была сделана попытка произвести анализ имеющегося в литературе цифрового материала с тем, чтобы, сопоставив результаты определений химической устойчивости стекла одного и того же состава, но произведенных различными методами, получить переводные коэффициенты для наиболее важных из них. К сожалению, несмотря на значительное количество рассмотренного материала, возможности использовать его в этом направлении оказались весьма ограничены.

Кеппелер и Томас—Вельдоу²⁰ в своей обширной работе, о которой говорилось выше, занимались также этим вопросом и получили для ряда стекол различного состава следующие переводные коэффициенты:

$$\frac{\text{Метод Миллуса (поверхность)}}{\text{Метод Кеппелера (порошок)}} = 6,21; \quad \frac{\text{Стандартный D. G. G. (порошок)}}{\text{Метод Кеппелера (порошок)}} = 0,542;$$

$$\frac{\text{Метод Миллуса (поверхность)}}{\text{Стандартный D. G. G. (порошок)}} = 12,56.$$

В соответствии с этим авторы выделили на диаграмме Кеппелера и Иппаха для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ две группы изолит: первую, отвечающую значениям при определениях по стандартному методу D. G. G., и вторую—по методу Кеппелера (рис. 32)

В другой работе Кеппелера и Кернера, посвященной изучению физико-химических свойств бутылочных стекол, получены при исследовании химической устойчивости следующие переводные коэффициенты:

$$\frac{\text{Метод Милиуса (поверхность)}}{\text{Метод Кеппелера (порошок)}} = 5,9; \quad \frac{\text{Стандартный D. G. G. (порошок)}}{\text{Метод Кеппелера (порошок)}} = 0,64;$$

$$\frac{\text{Метод Милиуса (поверхности)}}{\text{Стандартный D. G. G. (порошок)}} = 9,3.$$

В некоторых других работах более раннего происхождения Кеппелером получены коэффициенты для метода Милиуса (поверхность) и метода Кеппелера (порошок), имеющие более низкое значение.

Переводные коэффициенты были получены нами для всех проверенных методов, а также для разработанного нами ускоренного метода порошка путем сравнения средних результатов из 8—10 определений, полученных при испытании одного и того же стекла различными методами.

Ввиду того что разработка нашего ускоренного метода проводилась уже после получения коэффициентов для ранее существовавших методов, была поставлена специальная серия опытов с различными стеклами и получены дополнительные коэффициенты для данного метода (табл. 35).

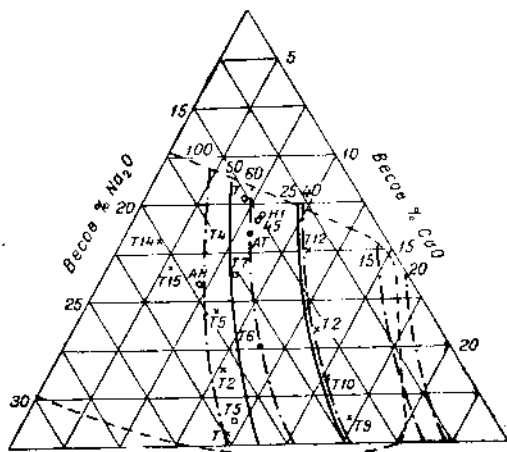


Рис. 32. Диаграмма Кеппелера—Иппаха с изолиниями, соответствующими методу порошка Кеппелера и стандартному методу порошка D. G. G.:
 — область стекла по Кеппелеру—Иппаху;
 — изолинии по стандартному методу D. G. G.;
 — — — — — изолинии по методу Кеппелера

Таблица 35

Стекло	По ускоренному методу выщелачилось Na_2O (в мл)	По стандартному методу D. G. G. (порошка) сухой остаток (в мл на 100 см ³ раствора)	Переводной коэффициент:
			Старый метод D. G. G. Ускоренный метод
№ 2*	0,62	36,6	59
№ 5	0,70	34,8	50
Из ванной печи ОСЗ	0,32	18	56
Окновое Фурко 3-да „Великий Октябрь“	0,99	54,1	55

* Составы стекол № 2 и 5 см. табл. 37.

Таким образом можно принять средний коэффициент для

Стандартный D. G. G. (порошок) — 55; (обратное отношение — 0,018)
Ускоренный метод (порошок)

и соответственно вычислить для остальных методов.

В табл. 36 сопоставлены результаты определений химической устойчивости нашего стекла различными методами и средние относительные ошибки опыта при этих определениях.

Вычисленные переводные коэффициенты представлены в табл. 37. Из приведенных данных очевидно совпадение наших коэффициентов с коэффициентами, полученными Кеппелером.

При вычислении коэффициентов сравнивались между собой только результаты, полученные для стекол, отжигавшихся в одинаковых условиях.

Так как пластинки, из которых готовился порошок, отжигались два раза совместно с колбами, подвергавшимися вторичному отжигу, то коэффициенты были взяты по отношению к значениям, полученным для этих колб.

Наличие этих переводных коэффициентов позволяет использовать обширный материал, накопившийся в литературе; определив химическую устойчивость по какому-нибудь одному из методов порошка, можно при помощи переводного коэффициента привести эти результаты к другим методам порошка, а главное — получить ориентировочное представление о поведении поверхности изделия из этого стекла. Если например произвести испытание стекла по ускоренному методу порошка (Института стекла), то, разделив полученное количество миллиграммов Na_2O на 0,01, можно приблизительно вычислить, какой результат получился бы, если бы это стекло испытывалось по методу порошка Кеппелера; деление на 0,018 дает результат по стандартному методу D. G. G. и т. д. С другой стороны, имея в литературе данные по испытанию какой-нибудь серии стекол, предположим, методом Тернера, и желая определить степень их практической пригодности и принадлежность к известному гидrolитическому классу, можно, пользуясь коэффициентами, привести этот результат к какому-нибудь другому методу, для которого такая классификация имеется.

Возражения, которые иногда высказываются о том, что данные испытания стекол различными методами несравнимы между собой, так как они выражаются в различных единицах, безусловно, неосновательны. Конечно следует оговориться, что эти переводные коэффициенты не могут претендовать на абсолютную точность, и, поскольку средняя относительная ошибка при определениях химической устойчивости стекла составляет в среднем 5–8%, очевидно, что и переводные коэффициенты могут также колебаться в довольно широких пределах; кроме того надо учесть, что они могут различаться также в зависимости от рода изделия. Однако бесспорно можно считать, — и это утверждает также Кеппелер, — что в пределах допустимой ошибки эти коэффициенты вполне реальны и как ориентировочный материал могут найти широкое применение на практике.

Таблица 36

Химическая устойчивость стекла на ванной печи ОСЗ по различным методам и средним ошибкам опыта при этих определениях

Выщелачивание формовых поверхностей					Методы порошка			
Метод Миллуса					Кеплер-мера	Стандартный D. G. G.	Инта-стекла (старый)	Ускоренный метод порошка
Колбы отжигались		Колбы отжигались						
в ящике	в опелке 1 раз	в опелке 2 раза	Флакони*	в опелке 1 раз	в опелке 2 раза	Флакони		
540	488	234	551	1425	709	1584	4,4	3,7
$\frac{\text{мг}}{1000} \text{ Na}_2\text{O на 1 дм}^2$					32,2	18,0		0,32
					мг сухого остатка на 100 см ² раствора		Потеря в весе стекла (в мг)	

Средняя ошибка опыта

Количество определений	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки	Количество определений	% ошибки
6	1	19	7	11	327	12	6	6	2,3	5	64	6	6,98	7	5,6	8	3,7	11	11	7	13	9	9	3,2

* Отжигался в печи 1 раз

Переводные коэффициенты для различных методов определения химической устойчивости стекла
 Соотношение между методами определения выщелачиваемости формовых поверхностей

Метод Миллуса

Метод D. G. G.

Колбы отжигались			Флаконы
В опечке 1 раз	В опечке 2 раза		
0,35	0,33	0,34	

Коэффициент для перехода от методов определения выщелачиваемости формовых поверхностей к методам порошка

Миллуса Кеппелера	Миллуса Стандарт. D. G. G.	Миллуса Тернера (старый)	Миллуса Тернера (ускорен.)	Миллуса Ин-та стекла (старый)	Миллуса Ин-та стекла (ускорен.)	D. G. G. Кеппелера	D. G. G. Стандарт. D. G. G.	D. G. G. Тернера	D. G. G. Ин-та стекла (старый)	D. G. G. Ин-та стекла (ускорен.)	D. G. G. Ин-та стекла (старый)	D. G. G. Ин-та стекла (ускорен.)
7,2	13,0	53,8	63,3	700	22,2	39,4	161,1	191,6	2200			

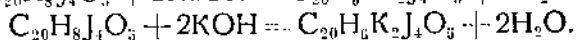
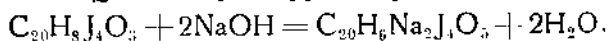
Коэффициенты для различных методов порошка

Стандарт. D. G. G.	Тернера Кеппелера	Ин-та стекла (старый)	Ин-та стекла (ускорен.)	Тернера (старый)	Тернера (ускорен.)	Ин-та стекла (старый)	Ин-та стекла (ускорен.)	D. G. G. Кеппелера	D. G. G. Стандарт. D. G. G.	D. G. G. Тернера	D. G. G. Ин-та стекла (старый)	D. G. G. Ин-та стекла (ускорен.)
0,54	0,14	0,12	0,01	0,25	0,21	0,018	0,073	0,087				

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ СВЕЖИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗЛОМА (ИОДЭОЗИНОВАЯ ПРОБА МИЛИУСА)

Желая произвести наиболее полное исследование существующих методов определения химической устойчивости стекла, мы испытали наше стекло также при помощи двух методов иодэозиновой пробы Милиуса: 1) определения естественной щелочности (минутная проба) и 2) определения щелочности выветривания. Оба эти метода дают характеристику выщелачиваемости самой массы стекла.

Проведение этих испытаний основано на способности органического красителя иодэозина $C_{20}H_8J_4O_5$ вступать в соединение с гидроокисями щелочей, реагируя по уравнениям;



Полученная нейтральная соль оседает на стекле в виде красного, с зеленым блеском, не растворимого в эфире налета. В воде этот осадок легко растворяется и окрашивает ее в красный цвет. По интенсивности окрашивания воды можно колориметрическим способом определить количество растворенного осадка, а следовательно и выделившейся свободной щелочи.

Растворы, требующиеся для испытания стекол при помощи иодэозиновой пробы Милиуса, приготовляются следующим образом.

Раствор иодэозина в насыщенном водой эфире. Насыщенный водой эфир получается путем продолжительного и энергичного встряхивания в делительной воронке продажного серного эфира с дистиллированной водой (на 5 ч. эфира — приблизительно 1 ч. воды). Насыщение производится небольшими порциями. Насыщенный водой эфир сливается в отдельную банку с притертой пробкой. Затем растворяют 0,5 г иодэозина $C_{20}H_8J_4O_5$ на 1 л такого раствора. Жидкость взбалтывают до прекращения растворения иодэозина и затем отфильтровывают. Приготовленный таким образом раствор желтого цвета сохраняют в жестяном бидоне, закрытом корковой пробкой; в прохладном месте он может сохраняться очень долго. Один и тот же раствор иодэозина может служить для 6—10 последовательных опытов. Однако после 3—4 опытов рекомендуется проверить интенсивности окраски употребляемого реактива, сравнив ее с окраской исходного раствора. В случае уменьшения интенсивности окраски вдвое необходимо для следующих испытаний взять свежий раствор реактива.

Раствор иодэозина в насыщенном водой эфире представляет собой весьма чувствительный реактив по отношению к щелочам и действует на стекло как влажный воздух, причем сперва под действием воды, насыщающей эфир, происходит гидролитическое расщепление силиката, а затем уже освободившийся гидрат калия или натрия поглощает из раствора эквивалентное количество красителя, оседая на стекле в виде красного налета, состоящего из нейтрального иодэозиновокислого натрия или калия.

Сухой эфир, требующийся для промывки испытуемых образцов после иодэозиновой пробы по Милиусу, готовится или вымораживанием продажного эфира в охлаждающей смеси или взбалтыванием его с прокаленной содой, связывающей находящуюся в эфире воду, а также и нейтрализующей возможные в ней кислые примеси.

В качестве охлаждающих смесей можно применять:

Понижение
температуры
(в °C)

Снега — 2 ч.; поваренной соли — 1 ч.	от 0 до — 20
Снега — 5 ч.; поваренной соли — 2 ч.; нашатыря — 1 ч.	„ 0 „ — 25
Снега — 4 ч.; хлористого кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — 5 ч.	„ 0 „ — 40
Снега — 3 ч.; углекислого калия — 4 ч.	„ 0 „ — 46

Эталонный раствор иодэозиновокислого натрия ($C_{20}H_6J_4O_5$)Na₂. Растворяется 0,01 г иодэозина в 1 л щелочной воды, которая готовится следующим образом. Небольшой кусочек химически чистого едкого натра (около 0,5 г) тщательно ополаскивается в стакане несколько раз дистиллированной водой, затем растворяется в дистиллированной воде и сливается в мерную литровую колбу. После высыпания навески химически чистого кристаллического иодэозина (0,01 г) колба наполняется до метки. Растворение происходит медленно; надо оставить на ночь. Раствор иодэозиновокислого натрия при стоянии на свету разрушается, вследствие чего бледнеет и может с течением времени совсем обесцветиться; при хранении в темном месте он может сохраняться очень долго. 1 см³ такого раствора содержит 0,0106 мг иодэозиновокислого натрия ($C_{20}H_6J_4O_5$)Na₂ или 0,01 мг иодэозина, соединенного с эквивалентным количеством окиси натрия, равным 0,00074 мг Na₂O (или 0,011 мг K₂O).

Для испытания применяют шлифованные и полированные пластинки толщиной в 6 мм, длиной в 6 см и шириной в 3 см. Пластинку надрезают посредине острым напильником, зажимают в захваты или тиски (рис. 33). При надавливании на рукоятку пластинка раскалывается, и получается всегда гладкий продольный излом, начинающийся с надреза. Поверхность излома, которая должна быть подвергнута точному измерению при помощи штанген-циркуля с точностью до 0,05 мм, должна составлять около 180—200 мм². Полученную свежую поверхность излома быстро погружают в чувствительный эфирный раствор иодэозина. После выдерживания испытуемого образца в иодэозиновом растворе в течение 1 мин. его быстро вынимают и погружают в цилиндр с сухим эфиром, которым и отмывают с образца избыток приставшего к нему реактива. Затем дают эфиру хорошо стечь с образца и переносят его на фильтровальную бумагу, где образец обсыхает. Поверхность излома теперь покрыта равномерным красным слоем, имеющим в отраженном свете блестящую зеленоватую окраску. Так как и другие части образца также покрыты налетом, то их осторожно обтирают влажной льняной тряпочкой.

При испытании стекол по этому способу необходимо строго следить за постоянством температуры, поддерживая ее на уровне 18°; колебания температуры сильно влияют на результаты опыта.

Образовавшийся на поверхности излома испытуемой пластинки стекла слой красителя тщательно смывают 5—6 см³ дистиллированной воды (можно растворять в воде, налитой на часовое стекло) и в полученном растворе определяют колориметрическим путем количество миллиграммов иодэозина, пересчитанных на

1 м² испытуемого стекла. Колориметрирование производится путем сравнения с эталонным раствором иодэозиновокислого натрия, содержащего 0,016 мг ($C_{20}H_6J_4O_5$)Na₂ или 0,01 мг иодэозина в 1 см³ раствора.



Рис. 33. Получение свежей поверхности излома стекла

Колориметрирование можно производить или в белой фарфоровой воронке, разделенной вертикальной перегородкой на две совершенно одинаковые остроконечные части (диаметр воронки — 4—5 см) (рис. 34) или в случае отсутствия таковой — в двух фарфоровых аналитических тигельках емкостью в 10 см³, поставленных рядом. В воронкообразном колориметре результаты получаются

однако более точными. В одну часть воронки (или тигелек) вливается окрашенный раствор, переведенный с часового стекла, а в другую — сперва немного дистиллированной воды, а затем из бюретки (лучше всего — из микробюретки с тонкооттянутым носиком) прибавляется столько капель эталонного раствора иодэозиновокислого натрия, чтобы при наблюдении сверху оба раствора в смежных частях воронки (или обоих тиглях) были одинаково окрашены. При этом объемы сравниваемых жидкостей должны быть одинаковыми, что достигается соответствующим прибавлением к ним воды и наблюдением за уровнями жидкостей. Наблюдения за окрашиванием лучше производить невооруженным глазом. Результат выражается в миллиграммах иодэозина на 1 дм^2 поверхности.

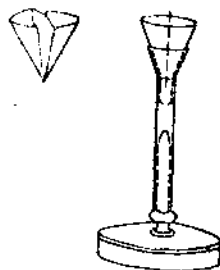


Рис. 34. Воронка для колориметрирования

Приводим примерный расчет результатов.

Измерение поверхности излома:

Ширина (измерена штанген-циркулем) в пяти местах (в мм): 6,62; 6,62; 6,91; 7,0; 7,0; средняя ширина 6,83 мм.

Длина — 30 мм.

$$S = 30 \cdot 6,83 = 204,9 \text{ мм}^2 = 0,0205 \text{ дм}^2.$$

На колориметрирование пошло $0,79 \text{ см}^3$ иодэозиновокислого натрия. Это соответствует $0,79 \cdot 0,01 = 0,0079 \text{ мг}$ иодэозина.

Выщелочилось на 1 дм^2 0,385 мг иодэозина.

Иногда результаты выражают в миллиграммах иодэозина на 1 м^2 ; тогда эта цифра соответственно увеличивается в 10^3 раз. Относительная ошибка при этих определениях может составлять 5%.

Для определения качества стекла безразлично, появляется ли осадок красящего вещества на поверхности излома вследствие выделения стеклом окиси натрия или окиси калия. Общей мерой этого выделения служит количество иодэозина, соединившегося с ним и отнесенного к величине поверхности образца.

ЕСТЕСТВЕННАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ

При определении естественной щелочности (минутная проба) погружают свежую поверхность излома в чувствительный эфирный раствор иодэозина и подвергают действию этого раствора в течение 1 мин. при 18° ; затем ополаскивают ее погружением в чистый сухой эфир, после чего налет, получившийся на боковых поверхностях образца, тщательно счищают сырой льняной тряпочкой и оставляют лишь на поверхности излома образца. Оставленный налет растворяют в объеме от 3 до 6 см^3 воды, налитой на часовое стеклышко, причем вода окрашивается в бледнокрасный цвет. Затем определяют колориметрическим методом количество миллиграммов иодэозина, которое пошло на нейтрализацию выделившейся на поверхность стекла щелочи.

Продолжительность действия раствора в 1 мин. вполне достаточна для того, чтобы гидролитически разложить наружный слой

стекла на поверхности излома и вызвать адсорбцию красителя, эквивалентного количеству освободившейся щелочи.

Для хороших сортов стекол, мало поддающихся выветриванию, количество миллиграммов иодэозина при более продолжительном испытании мало отличается от первоначально полученной величины, как это видно из табл. 38.

Таблица 38

Количество иодэозина (в $\text{мг}/\text{м}^2$ поверхности)

Стекло	Продолжительность испытания				
	1 сек.	1 мин.	1 час	1 день	10 дней
Зеркальное рейнское	15	20	21	28	33

Для плохих стекол разница получается значительнее; поэтому, чтобы получить представление о сопротивляемости стекла выветриванию, достаточно для практических целей произвести два определения: одно соответствующее непродолжительному времени погружения образца (1 мин.), а второе — более продолжительному времени (например 1 день). Величины этих данных, а также разность этих величин вполне определяют сопротивляемость выветриванию данного сорта стекла и позволяют сравнивать между собой различные сорта стекол.

Чем меньше разность между данными минутного и однодневного испытаний, тем устойчивее стекло, т. е. менее подвержено медленному выветриванию.

ЩЕЛОЧНОСТЬ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Щелочность выветривания определяется таким же способом, как и естественная щелочность; разница заключается в том, что поверхность излома стекла подвергается перед соприкосновением с эфирным раствором иодэозина 7-дневному выветриванию в насыщенном влагой воздухе при 18° .

На основании данных определения щелочности выветривания различных типов оптических стекол установлена следующая классификация.

Класс по отношению
к выветриванию

Количество иодэозина
на 1 м^2 (в мг)

I	0—5
II	5—10
III	10—20
IV	20—40
V	> 40

Данные, полученные нами при определении естественной щелочности выветривания нашего стекла, представлены в табл. 39 и 40.

Т а б л и ц а 39

Определение естественной щелочности (минутная проба по Милиусу)

№ опыта *	Поверхность излома пластинки (в дм ²)	На колориметри- рование пошло раствора подэози- на (в см ³)	Это соответ- ствует подэозину (в мл)	Количество подэозина (в мл на 1 дм ² выще- лачиваемой по- верхности)
1	0,02114	0,99	0,0099	0,468
2	0,02001	0,88	0,0088	0,439
3	0,02049	0,80	0,0080	0,390
4	0,022103	0,91	0,0091	0,411
5	0,01983	0,82	0,0082	0,413
6	0,02091	0,78	0,0078	0,373
7	0,02085	0,87	0,0087	0,417
8	0,01789	0,85	0,0085	0,476

Среднее 0,423

Средняя относительная ошибка — 6,6%

Т а б л и ц а 40

Определение щелочности выветривания (По Милиусу)

№ опыта **	Поверхность излома пластинки (в дм ²)	На колори- метрирова- ние пошло раствора подэозина (в см ³)	Это соот- ветствует подэозину (в мл)	Количество подэозина (в мл на 1 дм ² выщелачи- ваемой по- верхности)
1	0,02175	0,79	0,0079	0,363
2	0,02033	0,76	0,0076	0,373
3	0,01995	0,77	0,0077	0,385
4	0,02004	0,90	0,0090	0,449
5	0,02172	0,96	0,0096	0,442
6	0,02019	0,92	0,0092	0,456
7	0,01866	0,74	0,0074	0,398
8	0,01788	0,73	0,0073	0,407
9	0,02251	0,94	0,0094	0,418

Среднее 0,410

Средняя относительная ошибка — 6,83%

Описанная подэозиновая проба Милиуса для испытания стекол отличается весьма большой чувствительностью. Она может служить для испытания химических свойств внутренней массы стекла и воспроизводить свойства поверхностного слоя в отношении поведения щелочей (для полого стекла). Однако для последних целей она применяется редко.

Определения естественной щелочности и щелочности выветривания применимы для испытания большинства силикатных стекол и дают удовлетворительные результаты. Особенно большое применение они находят при испытаниях зеркального и оптического

* Среднее из результатов определения естественной щелочности двух поверхностей излома, полученных при разламывании пластинки.

** Среднее из результатов определения щелочности выветривания двух поверхностей излома, полученных при разламывании одной пластинки.

стекол. Стекла флинт с большим содержанием свинца составляют однако в этом отношении исключение, так как при этой пробе они покрываются не растворимым в воде осадком возиновокислого свинца; здесь реакция идет в другом направлении. Тяжелые кроны с большим содержанием бария также требуют дополнительных испытаний.

В отношении испытания полого стекла оба эти метода являются неподходящими, потому что требуют наличия соответствующих пластинок, которые из полого стекла нельзя получить; кроме того для устойчивости полого стекла имеет большое значение выщелачиваемость формовой поверхности, чего эти пробы не дают. В связи с этим была выработана еще третья методика травления иодэозином — качественная иодэозиновая проба Милиуса; подробное описание испытания по данному методу приведено ниже.

Интересно привести мнение Гребенщикова об иодэозиновой пробе Милиуса для испытания химической устойчивости стекла. При сопоставлении результатов определения естественной щелочности выветривания, полученных для ряда стекол, исследованных в лаборатории Оптического института, оказалось, что три пробы Милиуса не находятся между собой в каком-либо соотношении: в одном случае проба на выветривание оказывается примерно в 2 раза больше, чем естественная щелочность, в другом случае они одинаковы, в третьем — меньше в 4 раза. То же самое наблюдается в отношении минутных и суточных проб. Если основываться на пробе на выветривание, наиболее устойчивыми оказываются одни стекла; если судить по естественной щелочности, эти же стекла оказываются наименее устойчивыми.

Однако Гребенщиков считает пробу Милиуса наиболее совершенной, так как «повторные определения дают всегда между собой согласные результаты и поверхность стекла всегда обладает определенными свойствами. Тем не менее интерпретация результатов весьма затруднена полным несоответствием проб между собой для различных стекол. Кроме того самое понятие об естественной щелочности выветривания стекла не имеет определенного физического и химического смысла. Еще более усложняется это понятие при определении химической стойкости стекол, вовсе не содержащих щелочей и дающих все же характерные осадки иодэозина, которые при других стеклах рассматриваются как щелочные соли. В этом случае очевидно приходится допустить образование солей щелочноземельных металлов с иодэозином. Проба Милиуса, несмотря на все свои недостатки, является чрезвычайно поучительной».

Следует отметить однако, что несоответствие между результатами испытания стекла на естественную щелочность и на щелочность выветривания по Милиусу находит удовлетворительное объяснение с точки зрения адсорбционной теории Гребенщикова, о чем упоминалось выше.

КАЧЕСТВЕННАЯ ИОДЭОЗИНОВАЯ ПРОБА МИЛИУСА

Испытание при помощи этой пробы производится по Муравлеву—Григорьеву следующим образом.

Для приготовления служащего для испытания эфирного раствора иодэозина растворяют 1 г красителя в 1 л насыщенного водой эфира. Для получения последнего взбалтывают в склянке с хорошо притертой пробкой 1 л продажного эфира с 200 см³ дистиллированной воды. Насыщенный водой эфирный слой сливают в другую склянку, в которой производят растворение; склянку взбалтывают до прекращения растворения иодэозина и затем содержимое склянки профильтровывают. Приготовленный таким образом раствор иодэозина сохраняют в жестяном бидоне, плотно закрываемом корковой пробкой, в прохладном помещении; таким образом он может сохраняться очень долго.

Если описываемой качественной пробе подвергают полые стеклянные изделия (бутылки, колбы, стаканы и пр.), то после предварительной тщательной очистки испытуемого изделия промыванием водой, спиртом и эфиром его наполняют приготовленным по указанному способу эфирным раствором иодэозина, которыми выдерживают определенное время. Время выдерживания образца в растворе иодэозина определяется сортом стекла; так например при испытании винных бутылок достаточно 20-минутного выдерживания, тогда как при испытании стойкого химического стекла приходится удлинять этот срок до 24 час. Обработанные реактивом изделия тотчас же по слитии раствора иодэозина обмывают сухим эфиром и подвергают внешнему осмотру. В зависимости от стойкости испытуемого стекла поверхность его покрывается окрашенным в более или менее интенсивный красный цвет налетом, который у мало стойких стекол принимает матовый кристаллический вид.

При испытании отдельных кусков стекла после описанной выше предварительной обработки их помещают на проволочную этажерку, опускаемую в стеклянный цилиндр, куда осторожно наливают столько эозинового раствора, чтобы им были покрыты все испытуемые образцы. После этого цилиндр плотно прикрывают хорошо шлифованной толстой стеклянной пластинкой и выдерживают образцы в реактиве в течение требуемого срока. Затем, вынув этажерку с образцами из раствора иодэозина, помещают ее во второй цилиндр, наполненный сухим эфиром, в котором и промывают испытуемые образцы повторным погружением этажерки. После того как образцы окончательно высохнут от остатков эфира, их подвергают осмотру и по интенсивности окраски судят об их химической устойчивости.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИСПЫТАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

Из вышеприведенного обзора методов испытания листового стекла видно, что из всех рассмотренных методов определения химической устойчивости поверхности листового стекла заслуживает внимания и может найти практическое применение лишь метод

Кеппелера—Гофмейстера (Trogmethode). Однако этот метод, принципиально правильный и дающий хорошие результаты, является довольно сложным по выполнению, и рекомендовать его как упрощенный метод контроля продукции для наших заводских лабораторий не представляется возможным.

Наша задача заключалась в том, чтобы, сохранив принцип, лежащий в основе метода Кеппелера, значительно его упростить в смысле аппаратуры, не снижая точности результатов. Это и было достигнуто путем разработки метода, по которому определение производится следующим образом.

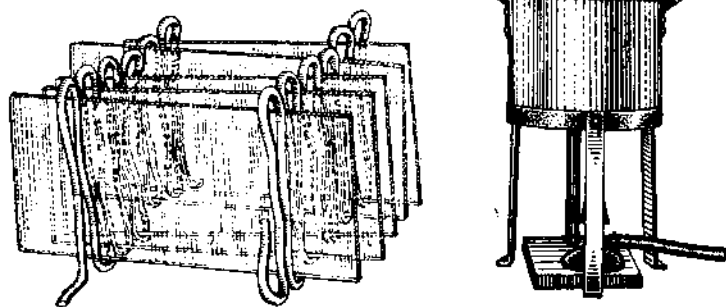


Рис. 35. Установка для определения выщелачиваемости поверхности листового стекла

Пять пластинок стекла размером 10×4 см, отмытых холодной водой от механических загрязнений, укладываются на длинных ребрах параллельно друг к другу, но так, чтобы они не соприкасались, в подставке из согнутой алюминиевой проволоки (рис. 35), которая погружается в ванну для выщелачивания. В качестве последней может служить алюминиевый сосуд цилиндрической формы с внутренним диаметром в 14 см и емкостью несколько больше 1 л (рис. 35).

Пластинки стекла заливаются 900 см^3 нейтральной дистиллированной воды, предварительно подогретой до 80° в колбе из невыщелачивающегося стекла, после чего ванна для выщелачивания закрывается крышкой с небольшим отверстием для термометра. Слой воды над пластинками стекла должен быть не меньше 1 см.

Выщелачивание производится 3 часа при температуре 80° . Нагревание производится на водяной бане, в качестве которой может служить второй металлический сосуд большего размера (внутренний диаметр — 18 см). Колебания температуры не должны превышать $\pm 2^\circ$. По окончании опыта отбирается пипеткой 2 или 3 пробы по 200 см^3 раствора, которые титруются в горячем состоянии в эрленмейеровской колбе из химически устойчивого стекла $0,01N$ раствором соляной кислоты в присутствии 4 капель

раствора метилрота (концентрация индикатора — 0,1 г метилрота на 100 см³ алкоголя) до появления розового окрашивания. Данные пересчитываются на весь раствор. Вода, которая берется для выщелачивания, должна быть протитрована отдельно в аналогичных условиях; если она имеет известную щелочность, то при вычислении результатов следует ввести соответствующую поправку. Результат дается в миллиграммах Na₂O, отнесенных к 1 дм² выщелачиваемой поверхности (учитываются также площади ребер). Гидролитические классы определяются по классификации Милиуса для аппаратных стекол.

Гидролитический класс	мг Na ₂ O на 1 дм ² поверхности
I — не изменяемые водой стекла	0,000—0,015
II — устойчивые стекла	0,015—0,045
III — более твердые аппаратные стекла	0,045—0,150
IV — „ мягкие „ „	0,150—0,600
V — неудовлетворительные стекла	> 600

Приводим примерный расчет результатов определения.

Взято 5 пластинок стекла толщиной в 2 мм, длиной — около 8 см и шириной — около 4 см.

Поверхность S пластинок:

$$S_1 = (10,15 \cdot 4,1) \cdot 2 + [(10,15 \cdot 0,2) + (4,1 \cdot 0,2)] \cdot 2 = 88,9 \text{ см}^2$$

$$S_2 = (10,1 \cdot 4,3) \cdot 2 + [(10,1 \cdot 0,2) + (4,3 \cdot 0,2)] \cdot 2 = 86,76 \text{ „}$$

$$S_3 = (10,1 \cdot 4,1) \cdot 2 + [(10,1 \cdot 0,2) + (4,1 \cdot 0,2)] \cdot 2 = 88,48 \text{ „}$$

$$S_4 = (10,15 \cdot 4,3) \cdot 2 + [(10,15 \cdot 0,2) + (4,3 \cdot 0,2)] \cdot 2 = 92,98 \text{ „}$$

$$S_5 = (10,1 \cdot 4,3) \cdot 2 + [(10,1 \cdot 0,2) + (4,3 \cdot 0,2)] \cdot 2 = 92,76 \text{ „}$$

$$S_0 = 449,88 \text{ см}^2 = 4,5 \text{ дм}^2$$

Пошло 0,01N раствора HCl:*

На титрование 200 см³ раствора:

$$1\text{-е титрование} - 1,14 \text{ см}^3$$

$$2\text{-е} \quad \quad \quad - 1,14 \text{ „}$$

$$\text{Среднее } 1,14 \text{ см}^3$$

$$\text{Индикаторная поправка} - 0,09 \text{ „}$$

На нейтрализацию щелочи, растворившейся из стекла, — 1,05 см³

$$\text{На весь объем пошло } \frac{1,05 \cdot 900}{200} = 4,73 \text{ см}^3$$

Это соответствует 1,94 мг Na₂O *

Выщелочилось Na₂O на 1 дм² поверхности:

$$\frac{1,94}{4,5} = 0,43 \text{ мг}$$

Стекло принадлежит к гидролитическому классу IV.

По окончании предварительных опытов и установлении методики была проверена по этому методу, а также по разработанному нами ускоренному методу порошка серия стекол с различных заводов Фурко, а также два образца заграничных стекол. Стекла Фурко с наших заводов свежей выработки были получены с завода „Ав-

* В случае точно 0,01N раствора следует число куб. сантиметров раствора HCl умножать на 0,31. В данном случае раствор был несколько крепче — имел поправку $K = 1,3227$; умножать пришлось соответственно на 0,41.

тостекло", а заграничные образцы были получены в 1933 г. из Минералсиликатэкспорта. Данные этих испытаний должны были послужить материалом для установления стандарта по химической устойчивости на одинарное оконное стекло. Данные испытания выщелачиваемости поверхности представлены в табл. 41, а результаты определения химической устойчивости методом порошка — в табл. 42.

Таблица 41

Испытание химической устойчивости поверхности листового стекла методом выщелачивания водой

(Температура выщелачивания 80°. Продолжительность выщелачивания—3 часа)

Стекло	Химический состав (в %) *							Выщелачиваемая поверхность (в дм^2)	На титрование пошло 0,01N HCl (в см^3)	Выщелачилось Na_2O (в мг)	Выщелачилось Na_2O (в мг на 1 дм^2 поверхности)	Среднее
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O					
З-да „Великий Октябрь“ (Фурко) . . .	72,09	0,58	0,12	8,87	0,20	17,69	—	4,63	8,50	2,57	0,57	—
З-да „Гусь-Хрустальный“ (Фурко)	71,02	1,65	9,08	0,25	—	17,50	—	4,66	8,50	2,57	0,57	—
								4,58	7,60	2,36	0,52	0,55
								4,58	6,37	1,98	0,43	—
								4,64	6,71	2,09	0,45	—
Мишерского з-да (Фурко)	72,09	0,85	0,90	8,95	0,21	16,98	—	4,50	6,25	1,94	0,43	0,49
								4,56	6,30	1,96	0,43	—
								4,60	5,63	1,75	0,38	—
								3,61	4,81	1,49	0,41	—
Фурко заграничное	70,97	0,81	0,16	9,62	2,12	15,22	1,05	3,42	4,28	1,33	0,39	0,40
								4,61	1,94	0,795	0,172	—
Либбей-Оуэнса за- граничное . . .	72,57	0,75	0,16	10,67	2,78	11,92	0,97	3,30	0,766	0,3115	0,095	—

Таблица 42

Испытание химической устойчивости оконного стекла ускоренным методом порошка

Д а н н ы е	Стекло з-да „Великий Октябрь“ (Фурко)	Стекло з-да им. Дзержинского (Фурко)	Стекло Мишеронского завода (Фурко)	Стекло Фурко заграничное	Стекло Либбей-Оуэнса заграничное
Химический состав (в %): SiO_2	72,09	71,02	72,09	70,97	72,57
Al_2O_3	0,58	0,65	0,85	0,81	0,75
Fe_2O_3	0,12		0,20	0,16	0,16
CaO	8,87	9,08	8,95	9,62	10,67
MgO	0,20	0,25	0,26	2,12	2,78
Na_2O	17,69	17,50	16,98	15,22	11,92
K_2O	—			1,05	0,97

* Анализы произведены в секторе контроля производства Института стекла.

Д а н н ы е	Стекло з-да „Великий Октябрь” (Фурко)	Стекло з-да им. Дзер- жинского (Фурко)	Стекло Мишерон- ского завода (Фурко)	Стекло Фурк, загранич- ное	Стекло Либбей- Оуэнса загранич- ное
На титрование пошло 0,01N HCl (в см ³):					
Испытание 1			2,27	1,36	0,74
„ 2	3,03	2,94	2,22	1,32	0,71
„ 3	3,40	2,43	2,62	1,36	0,79
„ 4	3,10	2,60	2,23	2,23	0,77
„ 5	3,10	2,65	2,50	—	—
„ 6	3,40	2,54	—	—	—
„ 7	—	2,58	—	—	—
Среднее	3,21	2,64	2,37	1,32	0,75
Выщелочилось Na ₂ O (в мл) . .	0,99	0,83	0,73	0,41	0,23
Средняя относительная ошиб- ка (в %)	4,5	5,4	6,0	4,3	4,4

Т а б л и ц а 43

Испытание химической устойчивости листового стекла различными методами

Д а н н ы е	Стекло з-да „Великий Октябрь”	Стекло з-да им. Дзер- жинского	Стекло Мишерон- ского з-да	Стекло Фурко загранич- ное	Стекло Либбей- Оуэнса загранич- ное
Химический состав*: SiO ₂ . .	72,09	71,02	72,09	70,97	72,57
Al ₂ O ₃ . .	0,58	1,65	0,85	0,81	0,75
Fe ₂ O ₃ . .	0,12		0,20	0,16	0,16
CaO . .	8,87	9,08	8,95	9,62	10,67
MgO . .	0,29	0,25	0,21	2,12	2,78
Na ₂ O . .	16,69	17,50	16,98	15,22	11,92
+ K ₂ O				1,05	0,97
Вычисленный на основании ана- лиза по диаграмме Кеппелера—Иппаха изолит	80	70	60	55	35
Гидролитический класс	IV	IV	III IV	III	II-III
Выщелачиваемость по ускорен- ному методу порошка Инсти- тута стекла (в мл)	0,99	0,83	0,73	0,4	0,22
Гидролитический класс	IV	IV	III IV	II	II III
Вычисленная при помощи пере- водного коэффициента выще- лачиваемость по методу по- рошка Кеппелера (в мл) . .	100	85	75	41	23
Гидролитический класс	IV/V	IV	III IV	II III	II
Выщелачиваемость поверхности водой—3 часа при 80° (в мл)	0,55	0,44	0,41	0,172	0,095
Гидролитический класс	IV, V	IV	IV	III, IV	III

* Анализы произведены в секторе контроля производства Института стекла.

В табл. 43 сопоставлены результаты испытаний этих стекол по различным методам и приведена принадлежность стекол к тому или другому гидrolитическому классу, установленная на основании проведенных испытаний, а также вычисленная на основании состава по диаграмме Кепелера—Иппаха⁸² с изолистами для трехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{SiO}_2$.

Примечание. На основании проведенных контрольных опытов с предварительным выдерживанием пластинок (при испытании выщелачиваемости поверхности) в течение 1 часа в дистиллированной воде и дальнейшим нагреванием в течение 3 час. при 80° установлено, что никакого различия в результатах не получалось. При титровании воды, в которой пластинки выдерживались в течение 1 часа, заметных количеств щелочи не обнаружено.

ИСПЫТАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА ИОДЭОЗИНОВЫМ МЕТОДОМ

Помимо метода испытания поверхности стекла посредством выщелачивания водой был разработан другой метод — испытание химической устойчивости листовых стекол иодэозиновой пробой. Это производилось следующим образом. Пластинка стекла размером приблизительно 9×6 см тщательно очищалась от механических загрязнений и погружалась на 1 мин. в раствор иодэозина в насыщенном водой эфире (0,5 г иодэозина на 1 л раствора). По вытаскивании пластинки из раствора и ополаскивании сухим эфиром получившийся на стекле налет иодэозиновокислого натрия растворялся на часовом стекле в дистиллированной воде; с граней налет снимался влажной льняной тряпочкой; затем этот раствор иодэозиновокислого натрия переводился, в зависимости от интенсивности его окраски, в мерную колбочку на 100 или 50 см³. Концентрация раствора определялась путем колориметрирования в колориметре Дюбоска, где окраска его сравнивалась со стандартным раствором иодэозиновокислого натрия, содержащего 0,01 мг иодэозина в 1 см³ раствора. Результат выражался в миллиграммах иодэозина на 1 дм² поверхности.

По этому методу была также исследована вся серия вышеуказанных стекол; данные представлены в табл. 44.

Приведенные цифры показывают, что хотя совпадение между отдельными определениями для одного стекла получается удовлетворительным, однако разница между показаниями для различных стекол настолько незначительна, что его нельзя считать достаточно чувствительным и точным, а поэтому он не может быть рекомендован в качестве стандартного метода для заводских определений.

Очевидно при этом определении играют роль не только химические свойства поверхности стекла, но и другие дополнительные факторы.

Иодэозиновая проба, дающая хорошие результаты при испытании свежих поверхностей излома, в данном случае, т. е. при исследовании поверхности стекла, уже подвергавшейся атмосферным влияниям, себя не оправдала.

Испытание химической устойчивости поверхности листового стекла подозинновой пробой

Стекло	Химический состав (в %)					Поверхность плоская (в) изгибная (в)	Отношение кон- центрации ис- пытываемого рас- твора подозинно- вой кислоты к на- т- рия к эталон- ному	Количество исподозина (в мн. 1 д.м. ²)	Среднее	Примечание
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O			
Завода „Беликий Ок- тябрь“ (Фурко) . .	72,09	0,58	0,12	8,87	0,20	17,69	—	1,113	33	0,29 0,31 0,27 0,46
								1,136		
								1,155		
								1,113		
Завода им. Дзержин- ского (Фурко) . .	71,02	1,65	9,08	0,25	17,50	—	—	1,126	56	0,54 0,61 0,53
								1,144		
								1,136		
								1,136		
Милеронского завода (Фурко)	72,09	0,85	0,20	8,95	0,21	16,98	—	1,136	28	0,19 0,36 0,27 0,31
								1,134		
								1,136		
								1,136		
Фурко затравочное .	70,97	0,31	0,16	9,62	2,12	15,22	1,05	1,178	0,187	0,185 0,188
								1,166		
Либбей — Оуэнса за- травочное	72,57	0,75	0,16	10,67	2,78	11,92	0,97	0,724	0,180	0,182 0,178
								0,712		

Объем ис-
пытываемого
раствора —
100 см³Объем испы-
туемого ра-
створа —
50 см³

7. К ВОПРОСУ О КЛАССИФИКАЦИИ СТЕКОЛ В ОТНОШЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Для того чтобы дать характеристику стекла с точки зрения его производственной оценки в отношении химической устойчивости, недостаточно ограничиться определением его выщелачиваемости тем или другим методом. Необходимо результаты испытания стекла выразить в каких-то более стандартных, унифицированных единицах.

Милиусу, являющемуся авторитетным специалистом в области работ по химической устойчивости стекла, принадлежит та заслуга, что он первый дал классификацию для аппаратных стекол, по которой установлено пять гидrolитических классов.

Гидролитический класс	$\frac{мг}{1000}$ Na_2O на 1 $дм^2$ поверхности
I—не изменяемые водой стекла	0—15
II—устойчивые стекла	15—45
III—более твердые аппаратные стекла	45—150
IV— „ мягкие „	150—600
V—неудовлетворительные стекла	> 600

Несмотря на то что эта классификация насчитывает уже довольно продолжительное время своего существования, она до сих пор продолжает оставаться основной и почти единственной. Правда, к разработанным за последние годы многочисленным методикам определения химической устойчивости стекла авторы дают соответствующие классификации, но все они составлены почти произвольно и зачастую не сходятся между собой, хотя, надо полагать, что в основе их лежит все та же классификация Милиуса. Кроме того классификация Милиуса составлена для аппаратных стекол и в случае необходимости использовать ее для других видов изделий безусловно нуждается в коррективах.

Когда мы сделали попытку произвести критический анализ существующих классификаций и пересчитать по полученным нами переводным коэффициентам имеющиеся классификации для различных методов и привести к классификации Милиуса, то при сопоставлении результатов оказалось, что для некоторых методов получилось совпадение вполне удовлетворительное; в других же случаях полученные данные значительно отличались между собой.

Результаты вычислений и сопоставлений данных представлены в табл. 45 и 46.

Беглого взгляда на эти цифры достаточно, чтобы убедиться, насколько неблагоприятно обстоит вопрос о классификации стекол в отношении химической устойчивости. Разнобой в этом вопросе обуславливается также тем, что за границей каждая страна пользуется своим методом и своей классификацией.

В настоящее время, когда мы вплотную подходим к вопросу о широком развертывании работы по стандартам для различных видов стеклянных изделий, вопрос о единой правильной классификации начинает приобретать еще более важное значение.

Сравнение существующих классификаций для оценки химической устойчивости стекла

Гидро- тический класс	Методы выщелачиваемости формовых поверхностей			Методы порошка				Иодозная про- ба—щелочность вы- ветривания	
	Миллуса		D. G. G.* в пределах верности	Кеппелера		Стандарт. D. G. G. в пределах верности	Ускор. Ин-та стекла в пределах верности	Соотношение на 1 м. по- верхности	Соотношение в пределах верности
	1000 м. Na ₂ O на 1 дм. по- верхности	Соотношение в пределах верности		1000 м. Na ₂ O на 1 дм. по- верхности	Соотношение в пределах верности				
I	0-15	—	0-50	—	—	0-10	0-0,11	0-5	—
II	15-45	1:3,0	50-150	20-40	1:2	10-15	0,11-0,20	5-10	1:2
III	45-150	1:3,3	150-400	40-60	1:1,5	15-25	0,20-0,87	10-20	1:2
IV	150-600	1:4	400-1600	60-100	1:1,7	25-50	0,87-2,0	20-40	1:2
V	> 600	—	> 1600	> 100	—	> 50	> 2,0	> 40	—

Таблица 46

Сопоставление данных существующих классификаций и вычисленных* на основании переводных коэффициентов

Гидро- тический класс	Методы выщелачиваемости формовых поверхностей			Методы порошка				Иодозная про- ба—щелочность вы- ветривания	
	Миллуса		D. G. G.* в пределах верности	Кеппелера		Стандартный D. G. G. в пределах верности	Ускорен. Ин-та стекла в пределах верности	Соотношение на 1 м. по- верхности	Соотношение в пределах верности
	существ.	вычисл.		существ.	вычисл.				
I	0-15	—	0-50	—	—	0-10	0-0,11	0-5	—
II	15-45	—	50-150	20-40	1:2	10-15	0,11-0,20	5-10	1:2
III	45-150	—	150-400	40-60	1:1,5	15-25	0,20-0,87	10-20	1:2
IV	150-600	—	400-1600	60-100	1:1,7	25-50	0,87-2,0	20-40	1:2
V	> 600	—	> 1600	> 100	—	> 50	> 2,0	> 40	—

* Т. е. приведенных к методу Миллуса.

В правильном разрешении этого вопроса заинтересованы промышленность, научно-исследовательские институты, а также хозяйственные организации. В литературе имеется материал, опубликованный в результате работы специального заседания Германского стеклотехнического о-ва, посвященного вопросу о разработке норм для стандартов и проверке существующих методов определения химической устойчивости различных видов стеклянных изделий. Использование этого материала могло бы оказать известную помощь при разрешении вопроса о классификации для различных стеклянных изделий, вырабатываемых у нас в Союзе, однако одного этого далеко недостаточно.

Необходимо поставить задачу выработки правильной классификации на повестку дня как одну из основных и провести большую предварительную работу на заводах при участии какого-либо руководящего научного центра. Только на основании обширного накопленного на заводах материала представится возможность установить правильные границы классов для различных стеклянных изделий. Вопрос этот имеет колоссальное значение, и разрешение его окажет значительную помощь в работе как производственникам, так и хозяйственникам.

III. ПРИЛОЖЕНИЕ

НЕОБХОДИМОЕ ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Для проведения испытаний по химической устойчивости стекла необходимо иметь в лаборатории следующее:

1. Специально приготовленную дистиллированную воду.
2. Титрованный 0,01N раствор соляной кислоты.
3. 0,1%-ный раствор метилрота, применяемого в качестве индикатора.
4. Раствор иодозина в насыщенном водой эфире.
5. Эталонный раствор иодозиновокислого натрия.
6. Чистый сухой эфир.
7. Спирт.

Оборудование

1. Специальную посуду из химически устойчивого стекла (Шотт, „Пирекс“ или завода „Дружная Горка“):
 - а) плоскодонные колбочки емкостью в 65—70 см³;
 - б) колбы Эрленмейера для титрования емкостью в 200—250 см³;
 - в) холодильник Либиха и с шариками;
 - г) плоскодонные колбы емкостью в 2 л для нагревания и перегонки воды и др.
2. Микробюретку с тонко оттянутым носиком; объем бюретки — 2 см³.
3. Бюретку на 50 см³.
4. Набор пипеток на 25, 50 и 100 см³.
5. Трубки, наполненные натронутой известью.
6. Пропариватель для посуды.
7. Делительную воронку.
8. Мерные колбы на 1 л, 250 и 100 см³.
9. Мензурки на 50, 100 и 500 см³.
10. Большую фарфоровую ступку с пестиком для измельчения стекла и получения порошка.
11. Капельницы для хранения индикатора.
12. Сита с 64 и 144 отв/см².
13. Пинцет и лупу для отбора зерен.
14. Водяные бани.
15. Два цилиндрических алюминиевых сосуда (кастрюли) с внутренним диаметром в 14 и 18 см.
16. Штанген-циркуль.
17. Фарфоровую воронку, разделенную посредине перегородкой (для колориметрирования), или два фарфоровых глазурованных аналитических тигелька емкостью в 10 см³.
18. Термометры на 100° С.
19. Горелки с каучуками.
20. Банку с притертой пробкой на 5—10 л для хранения нейтральной воды бавки на 1—2 л из темного стекла.
21. Стекланный эксикатор.
22. Цилиндры с хорошо пришлифованными пробками.
23. Жестявые бидоны.

Реактивы

1. Химически чистую HCl.
2. Серный эфир продажный и сухой.
3. Иодозин.
4. Метилрот.
5. Химически чистый NaOH.
6. Сухой хлористый кальций.

Ввиду того что литературный материал по химической устойчивости стекла весьма обширен, для облегчения и удобства пользования им, а также для лучшей ориентировки нижеприводимая библиография разбита на пять групп, каждая из которых охватывает следующие вопросы:

1. Теория разьедания стекла под действием различных реагентов, механизм этого процесса, кинетика и т. д.

2. Влияние состава и термической обработки на химическую устойчивость стекла.

3. Методы определения химической устойчивости стекла.

4. Действие на стекло различных химических реагентов.

5. Общий указатель.

В каждой из перечисленных групп материал расположен в хронологическом порядке; в библиографию включены работы, начиная с 1891 г. и кончая самыми новейшими; библиография включает в себя помимо названий работ для наиболее важных из них также краткие аннотации.

Примечание 1. Чтобы чрезмерно не загромождать библиографию в последнюю не включено большое количество работ давнего происхождения, не представляющих собой значительного теоретического и практического интереса. Интересующиеся могут получить дополнительные библиографические сведения в „Glastechn. Tabellen“ за 1932 г. отдел „Chemische Angreifbarkeit von Glas“, стр. 608.

Примечание 2. Работы, ссылки на которые имеются в данной книге, помечены звездочкой.

I. Разьедание стекла

*1. Kolrausch, Annal. d. Phys., 1891, 44, 577.

*2. Pfeiffer, Annal. d. Phys., 1891, 44, 239.

*3. Ztschr. Ind., 1891, 9, 311.

*4. Mylius u. Foerster, Ztschr. anal. Chem., 1892, 31, 266.

*5. M. Stoermer, Тускнение оконного стекла, Sprechsaal, 1901, 34, 1173.

Приводятся составы оконного стекла для повышения сопротивляемости последнего выветриванию.

6. F. Mylius, Свойства тяжелых стекол в отношении выветривания, Ztschr. anorg. Chem., 1907, 55, 233; 1910, 67, 200.

7. Selch, Разьедаемость стеклянного порошка водой, Sprechsaal, 1912, 45, 408.

*8. Canwood a. Turner, Journ. Soc. Glass Techn., 1918, 2, 206.

9. „Тускнение стекла“. Trans. Opt. Soc., 1918, 19, 184.

Обсуждается вопрос о выветривании оптического стекла и действия смазывающих веществ, применяемых для оптических инструментов.

10. F. R. von Bichowsky, Механизм разьедания стекла, Journ. Amer. Cer. Soc., 1920, 3, 309.

*11. Kerpeler, Сопротивление стекол разьеданию водой, Beitrage zur Metal Goldschmits-festschrift, Dresden, 1921, 40.

12. K. L. Ford, Разрушение стеклянной посуды, Journ. Amer. Cer. Soc., 1922, 5, 837.

Произведено микроскопическое исследование разьеданных поверхностей стекла; последние разбиты на 3 класса. Приводится химический анализ продуктов выветривания. Обсуждаются способы упаковки посуды, позволяющие задержать процесс выветривания.

13. „Стеклянная посуда“, Дискуссия по вопросу о разьедании стекла Journ. Amer. Cer. Soc. Bull., 1922, 1, 343.

14. G. W. Morey, Растворимость и разложение в сложных системах, Journ. Soc. Glass Techn., 1922, 6, 20.

Испытания устойчивости стекол характеризуют скорость разложения, а не истинную растворимость. Разбирается влияние различных факторов при определении выщелачиваемости.

*15. W. Terohl, Чувствительность оптических стекол к пропарам, Glastechn. Ber., 1923, 1, 97.

Изучалось действие воды и кислых растворов на оптическое стекло.

16. G. Schott u. G. Luick, Гидратация естественных и искусственных стекол, Kolloid Ztschr., 1924, 34, 113.

17. S. Takahashi, Разрушение колбоного стекла, Z. Japan. Cer. Assoc., 1924, 32, 373.

18. H. Heinrichs u. W. Terohl, Тускнение оптических стекол, Glastechn. Ber., 1925, 6, 213.

*19. F. Eckert, Несколько замечаний по вопросу о строении стекла, Trans. Soc. Glass Techn., 1925, 9, 267; Sprechsaal, 1927, 304.

*20. W. Eitel, Физико-химическое состояние стекла, Glastechn. Ber., 1925, H. 6, 195.

21. H. Heinrichs, Тускнение оптических стекол, Z. Inst., 1926, 46, 424.

Обсуждаются результаты, полученные при исследовании образцов оптического стекла после действия на них раствора кипящей уксусной кислоты в течение одного часа.

22. K. Tabata, K. Jegami u. S. Mariyasu, Разрушение стекол, Researches of the Elektrotechn. Lab., Tokyo, 1926, № 179.

*23. Оскар Клэпп, Химическая устойчивость щелочных стекол, Sprechsaal, 1926, 13, 199.

Обсуждается теория разведения стекла.

*24. Kerppeler, Химическая устойчивость стекла, Glastechn. Ber., 1927, 97.

Затрагивается вопрос о теории разведения стекла.

25. K. Kuhl, Разрушение стекла, Glashütte, 1927, 57, 767.

Рассматриваются причины разрушения стекла.

*26. Paul Tietze, К вопросу о „растворимости“ стекла в воде, Sprechsaal, 1927, 44, 813.

Обсуждается теория механизма разведения стекол водой.

*27. P. Tietze, Теоретические основы химической устойчивости стекла, Sprechsaal, 1928, 61, 809.

Обсуждается теория действия воды и щелочей на стекло, а также скорость этих реакций. Описывается метод исследования и приводятся кривые, показывающие скорость реакции для различных стекол.

28. H. J. Smith, Образование пленок PbS на стеклянных поверхностях, J. Sci. Instr., 1927, 4, 115.

28a. G. W. Morey, Разведение стеклянных поверхностей, Sprechsaal, 1926, № 16, 216; Sprechsaal, 1927, № 17, 304.

*29. О. К. Богвикин, Действие углекислоты при повышенном давлении на стекло, „ЖРФХО“, 1928.

Изучалась скорость разложения свинцового стекла в зависимости от величин поверхности, температуры, концентрации CO_2 . В то время как первые два фактора оказывают значительное влияние на процесс разрушения стекла, влияние концентрации CO_2 практически незначительно.

30. K. Tabata, Зависимость разрушения стекла от относительной влажности атмосферы J. Soc. Chem. Ind. Japan., 1928, 31, 60 B.

31. Kerppeler, Исследование бутылочного стекла, Glastechn. Ber., 1929, 30, 8, 65.

Изучалось действие пива на бутылочное стекло.

32. F. H. Zschacke, Изменение поверхности стекла и образование налетов. Glashütte, 1930, 60, 367.

Обзор по вопросу о разрушении стекла.

*33. Rescer, *Keram. Rundschau*, 1930, 25, 41.

Разбирается механизм выщелачиваемости стеклянных порошков водой.

34. Н. Нерманн, Выветривание листового стекла, *Keram. Rundschau*, 1930, 38, 653.

Изучалось действие на листовое стекло влаги и углекислоты после упаковки.

35. Влияние химической устойчивости полых сосудов на разложение перекиси водорода, *Glashütte*, 1930, 60, 39.

36. Н. Нерманн, Опасность разрушения листового стекла, *Sprechsaal*, 1931, 64, 375.

Деревянные ящики, применяемые для упаковки, являются источником влаги, благоприятствующей разрушению стекла во время транспорта и хранения.

37. Действие некоторых масел в отношении усиления разбедаемости стекла, *Bull. Soc. Chem. (France)*, 1930, 47—48 (IV), 450.

38. W. Героhl, Химическая устойчивость стекол в условиях тропического климата, *Glass u. Apparat*, 1931, 12, 610.

39. Апол, Опасность разбедания листового стекла, *Sprechsaal*, 1931, 64, 167.

40. Н. Фишер и Ф. Фридрихс, Качество химической аппаратуры из стекла, *Glass u. Apparat*, 1931, 12, 151.

Обсуждается вопрос о гидrolитической классификации как методе определения качества химической посуды.

41. S. W. Laubengayer, Выветривание и ирризация некоторых древних римских стекол, *Journ. Amer. Cer., Soc.*, 1931, 14, 833.

42. О. Кларр, О химической устойчивости щелочно-известковых стекол, *Keram. Rundschau*, 1931, 39, 126.

Обзор результатов различных работ, проведенных в Германии.

*43. И. В. Гребенщиков и Т. А. Фаворская, О химической стойкости стекла.

Разбираются результаты испытания ряда стекол подэозиновой пробой Милуса. Описывается адсорбционная теория химической устойчивости стекла; последняя объясняется образованием на поверхности стекла коллоидной пленки.

44. Н. Нерманн, О сопротивляемости стекла выветриванию, *Sprechsaal*, 1932, 65, 45.

Общее обсуждение вопроса о разбедании стекол и методах борьбы с этим явлением.

45. A. Dietzel, Двойные карбонаты натрия и кальция, как продукты выветривания известково-натриевых стекол, *Sprechsaal*, 1932, 65, 825—826.

Установлено, что продукты выветривания стекла представляют собой бикарбонаты натрия и кальция. Разбирается вопрос о выветривании стекла в условиях жаркого климата.

*46. Ак. Гребенщиков, Поверхностные свойства стекла, сб. „Строение стекла“, Химтехиздат, 1933.

Химическая устойчивость стекла объясняется образованием на поверхности последнего весьма тонкой (порядка 10 слоев молекул) пленки коллоидной кремнекислоты, защищающей стекло от дальнейшего разрушения. Описываются опыты по резанию, шлифовке и полировке стекла, подтверждающие правильность данной теории.

47. Mc Cauley и C. Spencer, Разложение и расслаивание стекла, *Cer. Ind.*, 1932, 18, 20.

*48. E. Zschimmer и A. Tielsch, Об изменении выщелачиваемости огнеполированных стекол, *Sprechsaal*, 1933, 66, 320.

*49. Jebben-Marwedel, Основные законы разрушения стекла с поверхности, *Sprechsaal*, 1934, 1, 2.

На серии оконных стекол изучалась кинетика разбедания стекла с поверхности путем выщелачивания его 3 часа при 80°. Для характеристики устойчивости основной массы стекла недостаточно выщелачивания в тече-

ние 3 час., — необходимо продолжить его до 8—9 час. Приводятся расчеты глубины разветвления стекол.

*50. G. Kerpeler u. Thomas-Welzow, Разрушение натриево-известково-кремнеземных стекол под действием воды. *Keram. Rundschau*, 1934, № 6, 7, 8, 10, 11.

Подробно разбирается механизм разветвления стекол водой и кинетика этого процесса. Процесс разрушения стекла протекает по уравнению параболы; вычисленные константы для ряда промышленных стекол, а также сваренных в лаборатории, доказывают приложимость закона параболы для данного случая. Свойства поверхности стекла сильно влияют на кинетику его выщелачиваемости.

*51. Geffken, Основные законы химического разветвления стекла, *Sprechsaal*, 1936, 1.

Определение глубины разветвления стекла методом интерферометра. Выведена математическая зависимость разветвления стекла по времени кислотами и щелочами.

*52. „Химическая устойчивость стекла“, *Glass Ind.* 1934, v. 15, 9, 203—212.

Материалы очередного заседания отделения стекла Американского керамического об-ва в 1934 г.

*53. Berger, Зависимость величины поверхности порошка от характера измельчения и просеивания и определение величины этой поверхности оптическим методом, *Sprechsaal*, 1936, № 1.

II. Влияние состава и термической обработки на химическую устойчивость стекла

а) Влияние состава

54. E. Zschimmer, Разрушение стекол различных составов, *Chem. Z.* 1901, 25, 780.

Приводятся результаты опытов по разветвлению оптических стекол различного состава.

55. E. Zschimmer, Физические свойства стекол, как функция химического состава, *Ztschr. Elektroch.*, 1905, 11, 629.

Обсуждаются факторы, влияющие на химическую устойчивость стекла.

56. Z. Koerner, Классификация известково-натриевых стекол, согласно правилу Чейчнера, *Sprechsaal*, 1915, 48, 333.

57. A. E. Williams a. S. E. Fot, Заметки о бариевых стеклах, *Trans. Amer. Cer. Soc.*, 1916, 18, 315.

58. V. D. Cauwood, W. E. S. Turner a. D. Webb, Устойчивость тяжелого свинцово-калиевого стекла, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1918, 2, 33.

Изучалось действие различных химических реагентов на свинцово-калиевое стекло. С повышением содержания в стекле окиси свинца устойчивость по отношению к воде увеличивается, а по отношению к кислотам и щелочам понижается.

*59. Z. D. Cauwood, Z. R. Clarke, C. M. M. Mirhead a. W. E. S. Turner Устойчивость известково-натриевых стекол, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1919, 3, 228

Испытывалась устойчивость серии известково-натриевых стекол по отношению к различным химическим реагентам. Приводятся результаты исследований и составы стекол. Разбирается механизм разветвления.

*60. F. H. Hodkin a. W. E. S. Turner, Сравнительное действие окиси натрия и калия в свинцовых стеклах, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1920, 4, 13, 120.

Изучалась устойчивость сортовой посуды различного состава по отношению к воде, водяному пару и соляной кислоте. Приводятся составы стекол.

*61. C. Z. Peddle, Развитие различных типов стекол, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1920, 4, 3, 20, 46, 59, 71, 299, 310, 320, 330; 1921, 5, 72, 195, 201, 212, 220, 228, 256

Даются методы определения выщелачиваемости оптических стекол; результаты испытаний оптических стекол различного состава; характерное действие различных компонентов на выщелачиваемость и выветривание.

62. W. L. Baille, Об изучении теории Циолковского, Journ. Soc. Glass Techn., 1922, 6, 68.

Приводятся результаты приложения теории Циолковского к оптическим стеклам известного состава; развивается другая, измененная теория и обсуждается вопрос о химической устойчивости.

*63. V. Dimbleby, C. M. M. Mirhead a. W. E. S. Turner, О химической устойчивости стекол, содержащих окись магния, Journ. Soc. Glass Techn., 1922, 6, 101.

Приводятся результаты испытаний химической устойчивости натриево-магнезиальных стекол известного состава и сравнение их с устойчивостью натриево-известковых стекол.

64. E. Zschimmer, Группа зеркальных стекол („Spiegel“), Sprechsaal, 1923, 56, 239, 250, 262.

Изучалась химическая устойчивость натриево-калиево-кальциево-кремнеземных стекол; приводится классификация этих стекол.

65. G. Kerpeler, Конспективный обзор химической устойчивости щелочно-кальциевых стекол, Sprechsaal, 1924, 57, 617.

66. E. Zschimmer, Заметки об обзорной работе Кепелера о химической устойчивости щелочно-известковых стекол, Sprechsaal, 1924, 57, 878.

67. G. Kerpeler, Заметки о химической устойчивости свинцовых стекол, Sprechsaal, 1924, 57, 573.

68. O. Кнарр, Свинцовое стекло и формула стекла, Sprechsaal. 1921, 57, 512.

Графическое изучение составов стекол на основе формулы Чейннера.

69. Химически устойчивое стекло как материал для лабораторной посуды, Sprechsaal, 1924, 57, 457.

70. D. W. Schmidt, Новый тип бутылочного стекла, Keram. Rundschau, 1924, 32, 408.

Результаты испытания устойчивости стекла, содержащего 15% глинозема.

71. A. K. Sheems a. W. E. S. Turner, Действие окиси титана на химическую устойчивость стекла, Journ. Soc. Glass Techn., 1924, 8, 187.

Изучалось действие воды и растворов NaOH на серию стекол, содержащих окись титана.

*72. W. E. S. Turner, Применение борного ангидрида в производстве стекла, Journ. Amer. Cer. Soc., 1924, 7, 313.

Приводятся результаты испытаний серии борнокислых стекол известного состава.

73. O. Кнарр, Правило Кепелера для свинцовых стекол, Sprechsaal, 1925, 58, 110.

74. E. Zschimmer, О „законах для свинцового стекла“ (Lead Glass Laws), Sprechsaal, 1925, 58, 576.

*75. T. Winks a. W. E. S. Turner, Действие борного ангидрида на химическую устойчивость стекол, Journ. Soc. Glass Techn., 1926, 10, 102.

Обсуждается ранее проведенная работа и результаты действия различных реагентов на стекла известного состава. Приведены анализы экстрагированного вещества.

76. O. Кнарр, Химическая устойчивость стекол и обобщение Педдля, Journ. Soc. Glass Techn., 1926, 10, 294.

Обсуждается обобщение Педдля и его метод определения химической устойчивости.

*77. W. L. Baille, Устойчивость цинксодержащих стекол. Journ. Soc. Glass Techn., 1926, v. 10, 39, 299.

Критика работы Маури по испытанию цинксодержащих стекол автоклавным методом.

*78. V. Dimbleby a. W. E. S. Turner, Связь между составом стекла и его стойкостью (ч. I), Journ. Soc. Glass Techn., 1926, v. 10, 39, 304.

Приводится обзор ранее проведенных работ, испытания различных стекол, результаты и сравнение химической устойчивости различных стекол

известного состава и приложение этих результатов к промышленным стеклам.

*79. H. Karmans. О свойствах свинцовых стекол как функции их состава, *Sprechsaal*, 1926, 59, 725, 748, 768.

80. H. Kahl. Стекло (Сопротивляемость химическим воздействиям и т. д.), *Glashütte*, 1926, 56, 743 и т. д.; 1927, 57, 3 и т. д.

Обсуждается роль различных стеклообразующих окислов в производстве химически устойчивого стекла.

*81. G. Kerpeler. О химической устойчивости глиноземистых стекол, *Glastechn. Ber.*, 1927, Н. 3.

*82. G. Kerpeler u. H. Ippach, Химическая устойчивость натриево-известково-кремнеземных стекол, *Sprechsaal*, 1927, 60, 239, 261, 281, 298.

Изучалось действие воды на стекла различного состава; для испытаний применялся ганновский метод порошка; определялось количество щелочи, перешедшей в раствор, а также общее количество экстрагированного вещества. Построена диаграмма с линиями равных выщелачиваемостей, названных изолами.

83. О. Кнарр, О составе свинцовых стекол, *Sprechsaal*, 1927, 60, 226, 242.

Обсуждается вопрос о химической устойчивости свинцовых стекол.

84. V. Dumbleby a. Turner. О химическом составе и химической устойчивости стекла, ч. II. Стекло, содержащее окись железа, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1928, 12, 52.

Приводятся результаты испытаний стекол известного состава, содержащих железо, и сравнение их со стеклами другого состава.

*85. Z. Епss, Зависимость между химическим составом стекол и их устойчивостью по отношению к воде, *Glastechn. Ber.*, 1928, 5, 449.

Разбирается влияние различных факторов на результаты определения химической устойчивости по методу порошка. Исследованы методом порошка, разработанным автором, 83 стекла различных составов и произведено сравнение результатов.

*86. Berger, *Glastechn. Ber.*, 1928, 5, 569.

Изучалась естественная щелочность и щелочность выветривания серии калиево-кальциево-кремнеземных и натриево-кальциево-кремнеземных стекол. Результаты выражены в виде диаграммы с линиями равных выщелачиваемостей.

87. V. Dumbleby, M. Parken, W. F. S. Turner a. F. Winks, О действии ангидрида в бутылочных стеклах, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1929, 13, 248—259.

Результаты испытания устойчивости стекол, содержащих небольшие количества борного ангидрида.

*88. W. Müller u. E. Zschimmer, Устойчивость натриево-кальциево-кремнеземных стекол, *Sprechsaal*, 1929, 62, 38, 57, 72, 94, 115, 133, 150.

Обсуждаются результаты ранее проведенных работ; разбирается влияние времени и температуры на результаты выщелачивания. Разработан оригинальный метод определения химической устойчивости свежестегнополированных поверхностей (штабики). Описываются установка и результаты испытаний стекол различного состава. Даны линии равных выщелачиваемостей, названные изолами.

89. Китайгородский и Куровская, Химически устойчивое стекло для лабораторной посуды, Труды ин-та строительных материалов и стекла, 1930.

*90. G. Kerpeler u. K. Bohmert, Щелочно-известково-кремнеземные стекла (химическая устойчивость), *Keram. Rundschau*, 1930, 38, 663, 697, 711, 738, 787.

По методу Кепелера и Иппаха изучалась серия калиево-кальциево-кремнеземных стекол и др.

91. A. A. Childs, V. Dumbleby, F. Winks a. W. E. S. Turner, Действие марганца на химическую устойчивость стекол, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1931, 15, 58, 172.

92. S. Mariyasu, Растворимость стекол в воде в зависимости от их состава, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan., 1931, 34, 314 B, 358.

93. G. Kerppeler u. R. Maenike, Бутылочное стекло и химическая устойчивость, Sprechsaal, 1931, 64, 28, 46, 65.

Произведено испытание химической устойчивости ряда германских бутылочных стекол известного состава. Результаты и сравнения представлены в виде таблиц.

94. В. Г. Воано и А. Аппен, Влияние окиси циркония на химическую устойчивость тяжелых баритовых кронов, журн. „Оптико-механическая пр-сть“, 1932, 12, 8.

95. О. Кларр, Растворимость свинцовых стекол в зависимости от содержания в них щелочей, Journ. Soc. Chem. Ind. Japan., 1932, 35, 520 B.

Сравнение результатов, полученных различными исследователями, и обсуждение дальнейшей работы, требующейся в этом направлении.

*96. Kerppeler u. Schöle, Glastechn. Ber., 1933, 357—365, 392—397.

*97. А. П. Зак, Влияние окиси магния и алюминия на химическую устойчивость известково-натриевых стекол, сб. „Влияние химического состава на некоторые физико-химические свойства стекла“, Труды ГЭИС, 1934, 13.

*98. М. Г. Черняк, Некоторые физико-химические свойства цирконсодержащих стекол, сб. „Влияние химического состава на некоторые физико-химические свойства стекла“, Труды ГЭИС, 1934.

*99. Китайгородский и Ланде, Окись алюминия в стекле и ее влияние на химическую устойчивость, сб. „Влияние химического состава на некоторые физико-химические свойства стекла“, Труды ГЭИС, 1934.

*100. Horack a. Sharp, Действие окиси циркония на химическую устойчивость стекол, Journ. Amer. Cer. Soc., 1935, 9, 281—282.

б) Влияние термической обработки

101. K. Veda, Выветривание и химическая устойчивость стекла, Rep. Asahi Glass Co. Res. Lab., 1927, 17, 391.

В отожженном стекле поверхность более устойчива, чем внутренние слои. Приводятся результаты испытаний стекол путем кипячения в воде и другими методами.

102. G. Kerppeler, Улучшение химической устойчивости полой посуды, Ger. Pat., 1927, 512, 904.

Улучшение стойкости поверхности стекла достигается путем введения в готовое после формовки изделие веществ, способных выделять газы, которые соединяются при нагревании со щелочами и нейтрализуют их.

*103. G. Kerppeler, Химические воздействия при отжиге стекол, Sprechsaal, 1928, 16, 300—306.

Термическая обработка стекла сильно влияет на его химическую устойчивость; присутствие топочных газов в атмосфере отжигательной печи оказывает благоприятное действие.

*104. H. Löber, Отжиг и выщелачиваемость химической аппаратуры из стекла, Sprechsaal, 1928, 6, 160, 181.

По методу выщелачиваемости формовых поверхностей Милиуса и методу порошка Фишера-Теполя испытывалась химическая устойчивость химической аппаратуры, отжигавшейся в различных условиях. Стойкость колб и пробирок, отжигавшихся в одинаковых условиях, изменялась по-разному. Изделия, принадлежащие к V гидролитическому классу, могут быть в процессе отжига улучшены и стать удовлетворительными.

*105. Гребенщиков и Фаворская, О влиянии закалки стекла на определение стойкости стекла по методу Милиуса, Труды ГОИ, 1929, т. V, вып. 45.

*106. Иофе, О растворимости различных слоев закаленного стекла, Труды Ин-та строительных материалов минерального происхождения, 1930, вып. 29.

107. F. H. Zschacke, Изменения поверхности и отложения на стекле, Glas-hütte, 1930, 60, 791.

Обсуждение вопроса о концентрации щелочей на поверхности стекла во время отжига в дегте.

108. S. Guss, По вопросу о выделении щелочей на поверхности стекла при отжиге в дере. *Glashütte*, 1930, 60, 935, 954; 1931, 61, 8.
 109. M. V. Hirschberg u. F. H. Zschaaske, Влияние обработки поверхности стекла на его химическую устойчивость, *Sprechsaal*, 1931, 64, 790.
 110. Thuermer, Прочность стекла, *Rev. Belge Ind. Ver.*, 1933, 4, 98—100.

На основании результатов различных испытаний установлено, что химическая устойчивость стекла зависит не только от химического состава, но также от способов выработки и термического прошлого.

- *111. G. Kerpeler, Изменение химических свойств стеклянных поверхностей, *Glastechn. Ber.*, 1934, 11, 366—372.

Обзор прежних работ. Изучалось действие различных газов при отжиге на химическую устойчивость стеклянной поверхности. Кислые газы оказывают более благоприятное действие в смысле улучшения поверхности стекла, чем шлифовка и полировка.

- *112. Г. Ю. Жуковский, Зависимость некоторых свойств стекол от их химического состава, „Стеклотехника“, Госхимтехиздат, 1934.

- *113. G. Kerpeler u. Körner, Химическая устойчивость стекол, *Sprechsaal*, 1934, 42, 640—643.

По гайнверскому методу порошка Кепелера и методу выщелачиваемости формовых поверхностей Миллуса испытывалась серия различных типов бутылочных стекол. Изучалось влияние отжига на устойчивость указанных стекол. Даны переводные коэффициенты для метода Миллуса и Кепелера.

III. Методы определения химической устойчивости стекла

114. E. Zschimmer, Некоторые методы определения химической устойчивости оптического стекла, *Deutsch. Mechani. Zeitung*, 1903, 53.

Описание процесса выветривания стекла и методы определения относительной сопротивляемости выветриванию.

115. F. Haber u. H. Schwenke, Электрохимическое определение разьедания стекла, *Ztschr. f. Elektrochem.*, 1904, 10, 143.

Действие воды на стекло измерялось методом электропроводности; этот метод предлагается для определения химической устойчивости.

- *116. Zschimmer, *Ztschr. f. Elektrochem.*, 1905, 11, 629.

117. W. E. S. Turner, Бутылочное стекло и получение стекла для бутылок, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1919, 3, 37.

Обсуждаются методы улучшения химической устойчивости бутылок и описываются различные методы испытания медицинских бутылок. В дополнение к методу, при котором стекло нагревается при 120° 3 часа, предлагается колориметрический метод и метод осаждения. Содержимое бутылок титруется $N/100 \text{ H}_2\text{NO}_4$ в присутствии метилоранжа.

118. A. Z. Elasen, O. Roberts a. H. S. Jones, Исследование выветривания оптического стекла, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1919, 3, 52.

Описание выветривания и испытания стойкости гидроксиновой пробой и другими методами. Приводятся результаты испытаний и составы стекол.

119. C. C. Ewe, Подбор стекла для производства ампул, *Z. Franklin Inst.*, 1920, 189, 649.

Результаты испытания химической устойчивости стеклянных трубок. Указываются следующие детали: стекло не должно выделять щелочи или отделять чешуек во время стерилизации фармацевтических препаратов; 1%-ный раствор сернистого морфина или нормальный раствор поваренной соли, содержащей 0,2% сернистого стрихнина, не должен делаться мутным при стерилизации в ампулах, промытых разбавленной HCl и водой. Стерилизация 0,5%-ным раствором NaCl не должна вызывать отделения чешуек стекла.

120. F. R. von Bichowski, Практическое испытание сопротивляемости оптического стекла выветриванию, *Journ. Amer. Cer. Soc.*, 1920, 3, 296.

Описываются детали видоизмененного гидроксинового метода и автоклавный метод с применением 2N раствора HCl и 5%-ного раствора NaOH .

121. Анон, Испытание химической устойчивости лабораторной посуды, *Journ. Inst. Chem.*, 1920, 3, 202.

122. Химическая устойчивость оптических стекол, *Report of the British Scientific, Inst. Research Assoc.*, 1921.

123. W. L. Baillie u. T. E. Wilson, Испытание в автоклаве для сортировки химической посуды, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1922, 41, 45 Г.

124. W. L. Baillie, Об автоклавном методе для испытания химической устойчивости стекла, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1922, 6, 279.

125. W. H. Whitney, Критика применения автоклавного метода для испытания стекловых изделий, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1922, 6, 289.

*126. A. E. Williams, Детали и стандартные методы испытания известково-свинцового стекла (флинт). *Glass Ind.*, 1922, 3, 47.

Содержит детали и методы проведения испытания больших стеклянных стаканов путем кипячения и выявления их сопротивляемости к откалыванию чешуек.

*127. W. E. S. Turner, Критическое исследование методов, обычно применяемых для определения химической устойчивости стекла, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1922, 6, 30.

Обсуждается вопрос о выражении результатов испытания по потере в весе; по количеству экстрагированной щелочи; по весу всего сухого остатка. Обсуждается автоклавный метод, метод выщелачиваемости поверхности стекла, пластинок стекла и методы порошка. Предлагаются следующие стандартные методы:

I. Пластины или диски в 80—100 см² обрабатываются водой или соляной кислотой 6 час. при 100° С или щелочными растворами—3 часа при 100° С. Объем раствора поддерживается постоянным—в 500 см³.

II. 10 г порошка стекла, просеянного через сито с 20—30 меш. и свободного от пыли, кипятится в 500 см³ раствора при 100° С. Результат определяется по потере в весе и титрованием щелочи. При точных испытаниях определяется все количество перешедшего в раствор вещества.

Рекомендуется метод порошка.

128. H. S. Blackmore, V. Dimbleby u. W. E. S. Turner, Быстрый метод испытания химической устойчивости стекловых изделий, *Soc. of Glass Techn.*, 1923, 7, 122.

Рекомендуется испытание с хлористым наркотаном. Приведены детали и результаты испытаний бутылок известного состава.

129. L. A. Palmer, Испытание устойчивости натриево-известковых стекол по отношению к воде, *Journ. Amer. Cer. Soc.*, 1923, 6, 579.

Изучалось действие кипящей воды в течение 6 час. на бутылки и стаканы. Результаты сравниваются с вычисленной устойчивостью на основании видоизмененной Бэйли формулы Циолковского.

130. F. Mylius, Тюрингенское стекло, *Glastechn. Ber.*, 1923, B. I, H. 2, 33.

Описание подзолиновой пробы Милюса для определения химической устойчивости стекла.

131. Turner, Детали в стекловой промышленности, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1924, 8, 3.

Обсуждение вопроса о химической устойчивости стекла.

132. H. Wolff, Определение величины поверхности стеклянного порошка, *Ztschr. Angew. Chem.*, 1923, 23, 138.

*133. F. Späte, Простой метод испытания химической устойчивости стекла, *Glastechn. Ber.*, 1925, 4, 127.

Образцы подвергались действию атмосферы уголекислоты, насыщенной водяными парами.

134. A. Maugé, Вид поверхности нейтральных стекол после испытания в автоклаве, *Journ. Chem. Ind. Appar.*, 1925, 7, 452.

Обзор ранее проведенных работ, результаты испытаний автора, сравнение с результатами других исследователей и обсуждение этого вопроса.

*135. Dr. Heinrichs a. W. Terohl, О чувствительности оптического стекла к образованию пятен, *Glastechn. Ber.*, 1925/26, Н. 6, 213 - 212.

Рассматриваются методы испытания оптических стекол: флинт, кронов и др. В основу берется метод Цшиммера; действие 0,5%-ной уксусной кислоты; даются методы количественного определения растворившихся свинца, бария и др.

136. E. Fischer u. W. Terohl, Определение щелочи, растворившейся из стекла, *Glastechn. Ber.*, 1926, 4, 137.

Описывается ускоренный метод порошка. Результаты сравниваются с таковыми для метода Миллуса.

*137. F. Späte, Простое испытание стекол на выветривание, *Glastechn. Ber.*, 1925/26, Bd. III, S. 127.

Описывается способ испытания листового стекла выдерживанием 4—10 дней в атмосфере CO_2 , насыщенной влагой.

138. W. Mylius, Иодэозиновая проба со стеклянными порошками, *Sprechsaal*, 1926, 59, 327.

Основы метода с применением иодэозиновой пробы для порошка стекла и результаты испытаний различных стекол.

139. R. Friedrichs, Простой метод определения химической устойчивости стекла, *Ztschr. Angew. Chem.*, 1926.

Кусок стекла нагревается в кипящей воде 12 час., вытаскивается и нагревается до точки размягчения. Поверхность плохих стекол покрывается точками линиями.

*140. F. Späte, Химические испытания стекол, *Berichte der Fachausschütte*, 1926, 3, 1.

Содержит изучение различных методов определения химической устойчивости стекол; рекомендуются методы для различных видов изделий. Библиография по методике определения химической устойчивости стекла.

141. Fischer u. Terohl, Определение выщелачиваемости стеклянного порошка, *Glastechn. Ber.*, 1926/27, 5, 137, Bd. IV.

142. F. Späte, Простой способ испытания разрушения стекол под действием атмосферных агентов, *Le verre*, 1927, 7, 1.

Образцы подвергались действию атмосферы CO_2 (сухой или влажной) при повышенных температурах в течение нескольких дней. Стойкость определялась по раскалыванию поверхности; определение содержания щелочи в отделившихся осколках производилось растворением их в воде или путем определения всего растворившегося с поверхности вещества в воде или кислоте.

143. L. Kroeber, Критическое обозрение предписания германской фармакопеи для испытания стекол, *Sprechsaal*, 1927, 20, 356.

Дается критика следующих методов: а) медицинские бутылки наполняются на $\frac{3}{4}$ водным раствором, содержащим 1 см³ N/100 HCl на 1 л и 5 капель раствора метилорота, и нагреваются полчаса при 100° С. Красное окрашивание не должно полностью исчезать; б) ампульное стекло для растворов алкалоидов: 5 г грубо измельченного образца нагреваются при 100° в течение получаса в 100 см³ воды, содержащей 1,3 см³ N/100 HCl и 1 каплю метилорота. Красное окрашивание не должно исчезать. Автор рекомендует применение хлористого наркотина.

144. „Величина pH и кажущаяся нейтральность некоторых бутылочных стекол“, *Keram. Rundschau*, 1928, 36, 328.

145. M. Thomas, Определение химической устойчивости стекла методом порошка, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1928, 12, 47, 87.

146. E. Fischer u. W. Terohl, Определение щелочи, перешедшей в раствор из измельченного стекла, *Sprechsaal*, 1928, 61, 847.

Описание ускоренного метода порошка.

147. E. Fischer u. W. Terohl, Об определении выщелачиваемости стекол методом порошка, *Glastechn. Ber.*, 1928, 9, 532.

Описывается метод Германского стеклотехнического об-ва. Результаты сравниваются с полученными классификациями Милиуса.

148. W. Mylius, Германский фармакопический метод для испытания медицинской посуды, *Keram. Rundschau*, 1928, 51, 22.

149. O. Hahn u. H. Muller, Радиоактивный метод для определения свойств стекла, *Glastechn. Ber.*, 1929/30, 7, 3.

Сбсуждается метод определения химической устойчивости стекла при помощи эманации.

150. F. Lewis-Smith u. F. Hooper, Физический и химический анализ материалов, употребляемых в медицинской практике, II. K. 5 th Intern. Congr. of Military Medicine a Pharmacy. London, 1929.

151. Anon, Доклад о химической устойчивости стекол, *Glastechn. Ber.*, 1929, 6, 635.

Обсуждение трудностей при выборе подходящих методов для испытания свойств стекла в отношении выветривания и сопротивляемости действию химических реагентов. Подробное описание методов, предпочитаемых Комитетом.

152. L. Springer, Об испытании химической устойчивости стекла, *Sprechsaal*, 1929, 62, 187, 206.

Приводятся результаты испытаний при хранении стекла и выщелачивании при 80°. Автор пришел к заключению, что лабораторных опытов недостаточно для того, чтобы судить о свойствах стекла в отношении выветривания.

153. S. English, Производство и свойства стекла и его применение в осветительной технике (химическая устойчивость). *Illum. Eng.*, 1929, 22, 136.

Описывается видоизмененный метод порошка с применением специальной аппаратуры для экстрагирования. Стекло кипятится в воде 1 час, раствор титруется в горячем состоянии N_{20} H_2SO_4 в присутствии индикатора бромтимолблау. Результаты пересчитываются на Na_2O . Величина обратная Na_2O называется „добротностью лампы“.

154. W. Terohl, Свойства и испытание ампульного стекла, *Glastechn. Ber.*, 1929/30, 8, 82.

155. F. Späte, Отчет о работе секции по химической устойчивости стекла при определении физики и химии стекла, *Glastechn. Ber.*, H. II, 635.

Разбирается влияние различных факторов при определении химической устойчивости стекла и описываются методы определения этого свойства.

*156. Keppeler u. Hoffmeister, К вопросу об изучении листового стекла, *Glastechn. Ber.*, 1928/29, 10, 76.

Предложен оригинальный метод испытания устойчивости листового стекла, названный „Irogmethode“. Исследована серия различных типов оконного стекла и установлена граница их практической пригодности на основании классификации Милиуса.

*157. E. Rexer, Критическое исследование методов для определения химической устойчивости стекла, *Keram. Rundschau*, 1930, 38, 387 и т. д.

Критический обзор различных методов определения химической устойчивости стекол по отношению к воде; теория механизма процесса выщелачивания стекла, влияние различных факторов на ход этого процесса.

158. Z. Pritchard, Испытание устойчивости ампульного стекла, *Pharm. Z.*, 1930, 124, 539.

Описывается изменение метода с применением определения pH.

159. C. Schmidt, Растворимость бутылочного стекла в воде как функция времени и температуры, *Sprechsaal*, 1930, 63, 759.

Методом электропроводности исследовалось влияние времени и температуры на выщелачивание стекла известного состава.

160. Стандартное испытание химической устойчивости плоских медицинских бутылок объемом в 4 унции, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1931, 15, 58, 52.

Описывается стандартный метод испытания плоских медицинских 4-унциевых бутылок. Бутылки наполняются водой и нагреваются в атмосфере

водяного пара (100° С) 5 час. в специальном кипятильнике. Содержимое титруется. Удовлетворительная продукция не должна давать больше 5 мл щелочей в виде Na_2O .

161. Предложение стандартного метода испытания ампульного стекла, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1931, 16, 59.

Обсуждение результатов различных методов.

162. F. H. Zschacke, О предельных нормах химической устойчивости аппаратурного стекла, *Chem. Z.* 1931, 55, 580.

163. W. Terohl, Влияние температуры на выщелачиваемость стекол водой, *Glastechn. Ber.*, 1931, 9, 390.

Установлено, что результатов, полученных при одной температуре испытания, недостаточно для того, чтобы утверждать о поведении этого стекла в других условиях опыта. Температура испытания должна соответствовать условиям службы изделия. Влияние изменения температуры на результаты неодинаково для всех стекол. Приводится описание результатов, полученных для различных стекол при разных температурах.

164. E. Urbig, Испытание ампульного стекла на практике, *Pharm. Z.*, 1932, 77, 227.

165. Китайгородский и Полинковская, О методах определения химической устойчивости известково-щелочных стекол, *Труды Института стекла*, 1932.

*166. H. Jebson-Marwedel и A. Becker, Химическое испытание поверхности листового стекла, *Glastechn. Ber.*, 1932, 10, 556—559.

167. F. C. Flint и A. K. Lyle, Испытание химической устойчивости стеклянной посуды, *Bull. Am. Cer. Soc.*, 1933, 296—299.

Бутылки наполняются дистиллированной водой и выдерживаются в автоклаве 6 час. Содержимое титруется $\text{N}/10 \text{ HCl}$ в присутствии метилорто. Результаты вычисляются в граммах NaOH на 1 л.

*168. G. Kerpele и M. Thomas-Welzow, Зависимость разведения стекла водой от времени, *Glastechn. Ber.*, 1933, 11, 205—208.

169. F. H. Zschacke, Испытание медицинского стекла, *Sprechsaal*, 1933, 66, 456—488.

Обсуждение некоторых возражений против испытания стекла при помощи хлористого наркотина.

170. F. Späte, Доклад на заседании технического комитета Германского стеклотехнического о-ва в Берлине, *Glastechn. Ber.*, 1933, 19, 7.

Содержит доклад об испытании стекла методом порошка.

171. E. Tienier, Испытание медицинских стекол, *Sprechsaal*, 1933, 66, 560—561; W. Terohl, *Sprechsaal*, 1933, 66, 541, 42; L. Kroscher, *Sprechsaal*, 1933, 66, 576.

Ответ на критику Zschacke методов испытания стекол при помощи хлористого наркотина.

172. G. Dultz, Испытание ампульных стекол, *Pharm. Z.*, 1933, 78, 482—483.

Разбираются ошибки при испытании химической устойчивости благодаря изменениям объема ампул.

*173. W. E. S. Turner, Испытание химической устойчивости стеклянной посуды, *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, 1935, 5, 135—141.

Изучалось влияние размеров бутылок и соотношения между объемами и поверхностью на результаты испытаний химической устойчивости бутылок по методу Технологического о-ва. Предлагается для полной характеристики изделия производить испытания двумя методами: 1) порошка и 2) выщелачиваемости поверхности стандартного объема и формы.

*174. W. E. S. Turner, Испытание химической устойчивости стеклянных полых сосудов, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1935, 74, 171—188.

Указываются вспомогательные способы ориентировочного определения химической устойчивости полых изделий путем наблюдения видимых изменений поверхности: образование ямочек на наружной поверхности изделия, отслаивание чешуек на внутренней поверхности изделия, растрескивание при кипячении.

IV. Действие на стекло различных химических реагентов

175. K. Hüttner, Действие фосфорной кислоты на кремнезем и силикатные стекла, *Ztschr. angew. Chem.*, 1908, 59, 216.

176. F. Zones, Действие щелочей на стекло, *Met. Manchester Lit. Phil. Soc.*, 1902, 47, 1.

Результаты изучения действия известковой и баритовой воды на зеленое бутылочное стекло.

177. P. Nicolardot, Химическая сопротивляемость стеклянной посуды, *Compt. Rend.*, 1916, 163, 355.

178. Walker u. Smitner, Сравнительные испытания химической стеклянной посуды, *Z. Ind. Eng. Chem.*, 1917, 9, 1090.

Определялась потеря в весе бокалов и стаканов после обработки различными реагентами. Приводятся составы стекол.

179. Z. D. Sawwood, S. English a. W. E. S. Turner, Разъедание стеклянных поверхностей химическими реагентами и сравнение различных типов химической стеклянной посуды, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1917, 1, 153.

Обсуждается вопрос о недостатке химически устойчивого стекла, степень устойчивости, необходимая для различных целей, и описываются различные методы испытания химической устойчивости. Приводятся результаты исследований разъедания различной химической посуды различными реагентами, сравнительные данные испытаний и факторы, обуславливающие стойкость; даны составы стекол.

180. Z. D. Sawwood a. W. E. S. Turner, Эффект продолжительного действия на химическую стеклянную посуду воды, кислоты и щелочей, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1918, 2, 235.

Приводятся результаты систематических испытаний бутылок различными реагентами. Поверхность натриево-известковых стекол делается более устойчивой после продолжительной обработки водой и кислотой. Боросиликатные стекла слегка улучшаются под действием воды и не изменяются под действием кислот. Обработка щелочью не оказывает благоприятного действия ни на одно из этих стекол.

181. Z. D. Sawwood a. W. E. S. Turner, Влияние температуры на скорость разъедания стекла, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1918, 260.

Опыты показали, что разъедание быстро увеличивается с температурой. Скорость возрастания разъедания с температурой меньше при действии соляной кислоты, чем воды и щелочей.

182. Sawwood a. Turner, Способность к сопротивлению действию химических реагентов некоторых типов заграничной химической посуды, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1918, 2, 219.

183. C. Mirhead a. W. E. S. Turner, Дальнейшие исследования химической стеклянной посуды, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1919, 3, 129.

184. P. Nicolardot, Способность к разъеданию стеклянных порошков, *Compt. Rend.*, 1919, 169, 335.

Сравнительные значения устойчивости химической стеклянной посуды, определенной по методу порошка.

185. A. G. Williams, Разложение натриево-известковых стекол под действием воды, *Journ. Amer. Cer. Soc.*, 1922, 5, 504.

Приводятся результаты исследования действия воды ниже и выше точки кипения на образцы известково-натриевого стекла. Выявилась зависимость между устойчивостью стекла и состоянием его поверхности.

186. F. M. Hodkin a. W. E. S. Turner, Действие воды и пара под давлением на некоторые натриево-известковые стекла, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1922, 6, 24, 291.

Приводятся результаты опытов со стеклами известного состава. Обсуждается вопрос о целесообразности применения автоклавного метода для испытания химической устойчивости.

187. W. D. Collins a. H. B. Riffenburg, Заражение воды веществами, растворившимися из стеклянных сосудов, *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, 48.

Описание изменений, происшедших с водой при хранении в хороших и плохих бутылках.

188. H. D. Richmond, Действие углекислого калия на свинцовые стекла *Analyst*, 1923, 48, 260.

Анализ углекислого калия после хранения его в банках из свинцового стекла показал присутствие в нем свинца.

189. E. A. Coad-Pryor, Заметки о действии карбоната калия на свинцовое стекло, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1924, 43, 271 Г.

190. P. Nicolardot, Сравнительное изучение лабораторного стекла, производимого во Франции, Англии, Германии и Австрии, *Chim. et Ind.*, 1923, 9, 233, 469.

Результаты изучения действия различных реагентов на химические стекла. Приводятся составы стекол.

191. A. Mauri, Химическая устойчивость лабораторных стекол, *Journ. Chim. Ind. Appar.*, 1923, 5, 495.

Действие различных реагентов на некоторые химические стекла.

192. A. Mauri, Химическая устойчивость лабораторных стекол, *Atti. Congr. Naz. Chem. Ind.*, 1924, 330.

193. Абсорбция паров воды поверхностью стекла в Дьюарах, *Compt. Rend.*, 1925, 180, 1594.

194. D. Migliacci, Сопротивляемость некоторых химических стекол к действию химических реагентов, *Ann. Chem. Applic.*, 1925, 15, 8.

195. E. E. Klamet, Чувствительность некоторых типов стекол к действию химических реагентов, *Chem. Weekblad*, 1925, 22, 140.

196. B. P. Dudding a. W. Singleton, Сопротивляемость стекла химическим воздействиям, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1926, 10, 358.

197. Apoll, Влияние хранения на листовое стекло, *Sprechsaal*, 1926, 59, 156.

198. G. Kerpelet, Сопротивляемость стекол по отношению к химическим воздействиям, *Glastechn. Ber.*, 1927, 3, 97.

Графическое изображение зависимости между составом и устойчивостью натриево-известково-кремнеземных стекол с окисью алюминия и без таковой. Изучалось действие отжига и дымовых газов во время термической обработки.

199. G. W. Morey a. N. L. Bowen, Разложение стекла водой при высоких температурах, *Journ. Soc. Glass Techn.*, 1927, 11, 97.

Исследование кристаллических продуктов, образующихся при действии воды на различные стекла при температурах от 300 до 550° С.

200. P. Tietze, О растворимости стекла в воде, *Sprechsaal*, 1927, 60, 813.

Стекланный порошок размером 0,07—0,08 мм обрабатывался 100 см³ воды при 100° С в течение различных периодов времени. Приводятся полученные кривые и обсуждаются результаты.

201. F. Friedrichs, Поведение стекла в атмосфере насыщенного пара, *Sprechsaal*, 1928, 61, 282.

Результаты исследования влияния времени и температуры при обработке стекол в автоклаве. Температуры от 150 до 360° С; время — от 1 до 24 час. Мерой выщелачиваемости служила потеря в весе и количество перешедшей в раствор щелочи.

202. F. Friedrichs, О поведении стекла по отношению к некоторым водным щелочным растворам, *Sprechsaal*, 1928, 36, 713.

Результаты исследования сопротивляемости стекла по отношению к щелочным растворам при обработке их в автоклаве при температуре от 100 до 300° С. Мерой выщелачиваемости служила потеря в весе и количество экстрагированной щелочи (титрование 1N HCl в присутствии метил-оранжа). Обсуждению результатов.

203. F. Friedrichs, Поведение стекол по отношению к растворам едкого натрия при высоких температурах, *Sprechsaal*, 1928, 61, 967.

Изучено действие нормального раствора едкого натра на различные стекла в интервале температур от 78 до 298° С.

204. K. Tabata и K. Zegami, Растворимость стекла состава $R_2O \cdot PbO \cdot SiO_2$ в воде, *Researches of Elektrotechn. Lab.*, 1928, 270.

Растворимость стекла состава: $K_2O(1-x) Na_2O, 0,25 PbO$ и $y SiO_2$ — в воде при 30° измерялась при помощи водородного электрода.

205. B. Schwepke, Содержание щелочей в медицинских стеклах. *Pharm. Z.*, 1929, 74, 261.

206. C. A. Becker и C. Kraft, Устойчивость прессованной сортовой посуды по отношению к воде, *Sprechsaal*, 1929, 16, 261.

207. K. Tabata, K. Zegami и S. Maruyashi, Растворимость стекла состава $R_2O \cdot PbO \cdot SiO_2$ в воде, *Proc. Congr. Tokyo*, 1929, 31, 409.

208. H. Ritter, Сопротивляемость стекла химическим воздействиям, *Glass u. Appar.*, 1931, 12, 167, 175.

209. L. Farcy, Действие серной кислоты на бутылочное стекло, *Annales des Falsifications*, 1932, 2, 81, 290.

210. A. Weberbauer, Связь между составом стекла, сопротивляемостью химическим воздействиям и выветриванием, *Glastechn. Ber.*, 1932, 10, 361, 374, 426, 435.

Сопротивляемость стекла действию кислоты определялась методом порошка.

211. K. Tabata и T. Moriya, Растворимость стекла состава $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$ в воде, *Journ. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1933, 36, 70—728.

212. F. Hundenshagen, Действие разбавленного раствора аммиака на стекло, *Glastechn. Ber.*, 1933, 11, 323.

V. Общий указатель

*213. Драале-Кеппелер, Производство стекла, т. I, устойчивость и постоянство в отношении химических воздействий.

214. Шур, Стеклотехника, Гос. хим.-техн. изд-во, 1933.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От автора	3
---------------------	---

I. Литературный обзор (5—67)

1. Явление выветривания стекла под действием воды	6
2. Кинетика разедания стекла водой	15
Механизм разедания стекла водой	16
Закон скорости выщелачивания стекла	—
Подтверждение закона параболы опытными данными	17
Проверка действительности закона параболы на результатах ранее проведенных исследований	20
Глубина разедания стекла водой	21
Влияние свойств поверхности стекла на кинетику его выщелачиваемости	25
Выщелачиваемость кремнекислоты из стекла в зависимости от времени	27
3. Влияние температуры на процесс выщелачивания стекла водой	28
4. Зависимость химической устойчивости стекла от его состава и термической обработки	31
Влияние химического состава стекла на его устойчивость	—
Влияние щелочей	33
Влияние щелочноземельных окислов	34
Влияние других стеклообразующих окислов	40
Влияние молекулярного состава стекла	44
Влияние термической обработки стекла на химическую устойчивость поверхности стеклянных изделий	48
5. Методика определения химической устойчивости стекла и факторы, влияющие на результаты испытаний	52
Метод порошка	55
Влияние температуры выщелачивания	—
Влияние времени выщелачивания	56
Однородность порошка	—
Влияние навески порошка	—
Влияние количества растворителя	—
Влияние размеров зерен	57
Средняя ошибка опыта	58
Влияние натяжений и теплового прошлого стекла	60
Метод Милиуса для определения выщелачиваемости формовых поверхностей	—
6. Вспомогательные средства ориентировочного определения химической устойчивости стеклянных полых сосудов	61
7. Методы определения выщелачиваемости листового стекла	63

II. Экспериментальная часть (68—110)

1. Подготовительные работы	68
Подготовка материала для исследования	—
Подготовка посуды	69
Приготовление нейтральной воды	70
Приготовление порошка	—
2. Определение выщелачиваемости формовых поверхностей	71
Метод Милиуса	—
Метод Германского стеклотехнического о-ва (D. G. G.)	76

3. Определение химической устойчивости стекла методом порошка	77
Метод Кедпелера (ганноверский)	78
Стандартный метод Германского стеклотехнического о-ва (D. G. G.)	80
Метод Тернера	82
Метод Института стекла (старый)	85
Ускоряемый метод Института стекла	—
4. Переводные коэффициенты для сравнения различных методов определения химической устойчивости стекла по отношению к воде	90
5. Определение выщелачиваемости свежих поверхностей излома (нодэозин-новая проба Миллуса)	95
Естественная щелочность	97
Щелочность выветривания	98
Качественная нодэозиновая проба Миллуса	100
6. Определение выщелачиваемости поверхности листового стекла	101
Разработка метода испытания химической устойчивости листового стекла	—
Испытание химической устойчивости поверхности листового стекла нодэозиновым методом	106
7. К вопросу о классификации стекол в отношении химической устойчивости	108

III. Приложение

Необходимое лабораторное оборудование	111
---	-----

IV. Библиография (112—126)

Цена 3 руб. 70 коп.

-155028-

RLST



0000000115177

Депозитар

1938