

ROBERT DRALLE

DIE

GLASFABRIKATION

ZWEITE GÄNZLICH UMGEARBEITETE
UND VERBESSERTE AUFLAGE

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. F. ECKERT, Glaswerke Ruhr, Essen, Privatdozent an der
Technischen Hochschule-Berlin / Dipl.-Ing. W. FROMMEL, Fabrik-
direktor, Ujpest bei Budapest / Regierungsbaumeister a. D. E. LUTZ,
Fabrikdirektor, Dessau / Dr. ing. H. MAURACH, Geschäftsführen-
des Vorstandsmitglied der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft,
Frankfurt am Main / Betriebsingenieur H. MUHLERT, Gerresheim /
Dr. ing. L. SPRINGER, Studienrat und Glashüttenchemiker, Zwiesel
(Bayern) / Dipl.-Ing. O. WOLFF, Fabrikdirektor, Crefeld-Linn /
Dipl.-Ing. F. WOLLNER, Fabrikdirektor, Ratten (Steiermark) /
Dr. phil. A. WENDLER, Geheimer Regierungsrat, Berlin

HERAUSGEGEBEN
VON

DR. GUSTAV KEPPELER

o. Prof. a. d. Technischen Hochschule-Hannover

I. BAND

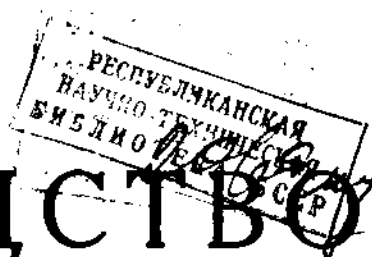
mit 714 Abbildungen im Text
und 16 Tafeln

666.1
D72

РОБЕРТ ДРАЛЛЕ
и
ГУСТАВ КЕППЕЛЕР

Д Е П

МАЙ 1957



ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛА

ПЕРЕВОД СО ВТОРОГО СОВЕРШЕННО
ПЕРЕРАБОТАННОГО и ИСПРАВЛЕННОГО
ИЗДАНИЯ ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Проф. И. Е. ВАЙНШЕНКЕРА

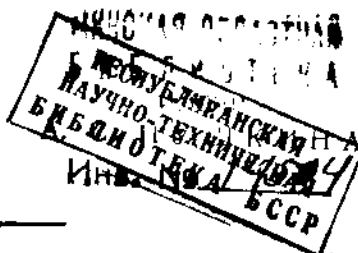
Т О М I

с 714 иллюстрациями в тексте и 16 таблицами

Ч А С Т Ь I

ГЛАВЫ 1—7

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА БССР



Издание Всесоюзного Синдиката
Силикатной Промышленности
«ПРОДАСИКАТ»
Москва 1928

Главлит № 99.663.

Тираж 1500 экз.—37¹/₄ л.

Заказ № 1905.

Типография „Коминтерн“ ЦЕНТРИЗДАТА Народов СССР. Ленинград. Красная ул. д., 1.

В ПАМЯТЬ
ПЕРВОГО ИЗДАТЕЛЯ
НАСТОЯЩЕГО ТРУДА

РОБЕРТА ДРАЛЛЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.

● Своей книгой „Производство стекла“ Роберт Дралле оставил стекольной промышленности ценное наследие, сохранение коего в должном виде и дальнейшее развитие которого оказалось весьма нелегкой задачей для редактора и сотрудников нового издания. Благодаря богатому опыту своей долголетней деятельной жизни и редким литературным способностям, Дралле создал труд, составивший новую эпоху в литературе всего мира по стекольному делу. Поэтому из уважения к доброй памяти и личности покойного автора явилось сомнение, следует ли позволить себе значительные изменения как основной цели книги, так и в плане и обработке материала. Однако, слишком рьяное стремление к сохранению в неизменном виде всего имевшегося в книге материала имело бы следствием—в ущерб целому—недостаточную полноту и однородность, а также отсутствие органической связи. Для новой обработки поэтому казалось более целесообразным из доставшегося нам труда вызвать к жизни новое, живое создание. Итак мы делаем попытку на созданном Дралле фундаменте продолжать постройку, сохраняя хорошее, кое что изменяя и добавляя новое.

Прежде всего мы постарались применить новую, более строгую систематику. Как и в прежнем издании, так и здесь, в первых (прежде 10, а теперь 9) главах рассматриваются основы, средства и методы работы в стекольном производстве. Эти главы в настоящем I томе охватываются коротким заголовком „Общие понятия“. Так как требования к литературным пособиям со стороны лиц, работающих в стекольной промышленности, весьма разнообразны, мы попытались идти по среднему пути, дающему возможность будущего специалиста с незначительным запасом знания ввести в новую для него область, а более требовательных читателей познакомить с новейшими достижениями науки и техники. Понятно, что в обоих направлениях нужно было, хотя бы вследствие одного только недостатка места, держаться известных границ. К этому еще прибавилось то обстоятельство, что подлежащий обработке материал с момента появления в свет первого издания (особенно в первой и девятой главе), чрезвычайно возрос. По этой причине, а также из-за соображений технико-типографского характера, мы остановились на формате несколько большем, чем первое издание, и часть текста напечатали более мелким шрифтом. Только при таких условиях оказалось возможным вместить в удобный книжный объем весь тот материал, который, в случае сохранения старого формата и печати, разросся бы из 980 страниц до 1200.

Особое внимание посвящено иллюстрациям. Целый ряд таковых исполнен заново; часть пришлось обновить. Редактор и сотрудники считают долгом выразить свою особую признательность издателю за проявленную им широкую готовность идти навстречу их желаниям в вопросе о рисунках.

Не менее признателен редактор и своим сотрудникам, умелая и компетентная помощь которых дала возможность выйти в свет столь многостороннему труду.

Некоторые затруднения заставляют нас выпустить отдельно I-й том. Во втором томе будут рассмотрены „отдельные отрасли стекольной промышленности“, причем отнюдь не предполагается описание определенных устройств и проектов, а имеется в виду лишь общий и сравнительный обзор каждой отрасли. Центр тяжести изложения будет лежать не столько в вопросах проектирования и постройки, сколько техники производства. Рукопись для II тома в значительной части уже имеется в готовом виде, и выход книги в свет следует ожидать не позже, чем через год.

Так как оба тома составляют неделимое целое, предметный указатель для всего сочинения будет помещен во II томе. Для того же, чтобы облегчить пользование I-ым томом в отдельности, в тексте имеются многочисленные ссылки.

Редактор обращается к читателям и пользующимся этим сочинением с просьбой указывать ему на замеченные недостатки, пропуски и ненужное. Такие указания будут самым внимательным образом приняты в расчет в дальнейшем. Они послужат к исправлению настоящего труда и, следовательно, окажут пользу и стекольной промышленности.

Содействие развитию этой промышленности является единственной целью, руководившей редактором и сотрудниками при составлении далее изложенного.

Гапковер,
Октябрь, 1925 года

Д-р Густав Кеппелер.

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА.

Первое издание книги Р. Дралле „Производство Стекла“ вышло на немецком языке в 1911 году и в свое время вызвало к себе огромный интерес и особенное внимание не только на родине, но и далеко за ее пределами. Это была первая смелая попытка дать, по возможности, исчерпывающую монографию по стеклоделию, попытка, которая оказалась настолько удачной, что названный труд создал эпоху во всемирной литературе по стеклу и имел несказанный успех, причем так быстро разошелся, что к началу мировой войны 1914 года стал библиографической редкостью не только на чужбине, но и в самой Германии.

За время войны, вызвавшей огромное напряжение человеческой мысли и труда в промышленности, технике и науке, стекольное дело, как и прочие отрасли индустрии, неимоверно сильно шагнуло вперед, обогатилось таким большим количеством новых научных и технических данных, настолько расширило и, подчас, изменило свои предпосылки, что „Производство Стекла“ одиннадцатого года теперь уже являлось в некоторой степени устарелым, отставшим, как от современных взглядов на сущность и природу стекла и на происходящие при его получении явления, так и от последних успехов техники. Переиздание рассматриваемой книги могло, таким образом, иметь смысла только при основательной ее переработке согласно новым воззрениям и внесению в этот труд всех дополнений, которые обогатили за этот период науку о стекле и практику его производства. Покойному автору первого издания не суждено было выполнить эту задачу, и ее решение выпало на долю его друга и сотрудника Густава Кеппелера при содействии ряда лиц, известных в научном и техническом стекольном мире.

В качестве результата и явился предлагаемый читателю в переводе труд. Даже беглое знакомство с последним свидетельствует о той огромной работе, которую проделали авторы, о том обилии знания и опыта, какими надо было обладать, чтобы выпустить в свет труд в таком законченном виде.

Первый том представляет собой, так сказать, теорию стеклоделия; практика этого искусства будет дана в печатаемом теперь в Германии втором томе.

Совершенно нет надобности останавливаться на своевременности и необходимости в издании труда Дралле-Кеппелера, в переводе на русский язык — это ясно для всякого, но особенно для того, кто знаком с огромным переворотом в нашей стекольной промышленности и ее лихорадочной механизацией, а также с тем убожеством, в котором у нас сейчас прибывает

эта отрасль в смысле литературы и научной мысли и при той, в то же время, жажде знаний, какая существует среди нарастающего в стекольной промышленности квалифицированного технического персонала. Следует только горячо приветствовать это начинание и пожелать, чтобы оно не было единственным.

Работа по переводу и редактированию оказалась, как и следовало ожидать, далеко нелегкой, особенно принимая во внимание наши скромные силы и серьезность труда. Работу эту подчас осложняли попадавшие в оригинале погрешности, описки, иногда ошибки, правда, большей частью технического характера. Их приходилось проверять, сверять с первоисточниками (напр., ссылки на литературу и т. п.), исправлять или дополнять в виде примечаний. Бедность нашего научного языка, особенно в отношении понятий узко-специального характера, и стремление не злоупотреблять применением иностранных слов, неоднократно ставило редактора в затруднение при выборе наиболее подходящего обозначения или выражения того или другого понятия. Желание пополнить издание, хотя бы в самых кратких чертах данными о русском сырье и топливе заставило несколько увеличить объем книги.

На сколько это сделано правильно, будет, конечно, судить читатель, но нижеподписывающийся желает только подчеркнуть те трудности, с которыми ему приходилось встречаться и которые надо было преодолевать. Только содействие некоторых лиц, оказавших большую услугу своими указаниями и трудом, помогли удовлетворительно справиться с приведенными затруднениями.

В этом отношении автор этих строк обязан профессорам И. В. Гребенщикову и А. А. Лебедеву, соредакторам перевода первой главы и очерка об „отжиге“, оказавшим полезную услугу своими ценными указаниями и советами, за которые он и выражает им свою искреннюю признательность.

Считаю также долгом сердечно поблагодарить инж. И. И. Гинзбурга за составление подавляющего большинства добавлений и примечаний по русскому сырью, инж. Г. Н. Никольского за просмотр механической части гл. 9 и всех прочих лиц и учреждения в той или иной степени способствовавших появлению в свет перевода этой книги; здесь следует подчеркнуть заслугу издателя, т. е. синдиката „Продасиликат“, а также Главхима, проявивших особенный интерес к делу издания.

Выход книги в свет несколько задержался по ряду непредвиденных и в свое время непреодолимых причин, не зависевших ни от издателя, ни от редактора.

Для осуществления и ускорения выпуска также приходилось принимать целый ряд мер, не всегда приводивших к цели; часто поступаться своими пожеланиями относительно формы и содержания (пришлось отказаться от помещения ряда дополнений, напр., о русских огнеупорных глинах и т. п.). Отчасти по той же причине 1-ый том оригинала в переводе разбит на две части: 1-ую гл. 1—7 и 2-ую гл. 8 и 9.

Размеры и серьезный характер потребовавшей большой затраты энергии и труда работы, а равно трудность самого дела должны служить оправданием тех погрешностей и недочетов, которые всегда неизбежны в столь обширной работе и, без сомнения, окажутся в выпускаемом переводе. Заранее за них извиняемся и искренно просим читателей обратить на них наше внимание, дабы дать возможность при выпуске следующих изданий избежать подобных недочетов. Всякие указания и советы по этому поводу примем с горячей признательностью.

В переводе книги, кроме нижеподписавшегося, переведшего все остальные, здесь не упомянутые, главы, отделы и их части, участвовали следующие лица:

- Инж. Блюмберг, Б. Я. гл. 2 и 3, кроме раздела III „Отжиг“.
- „ Зив, М. В. гл. 8, 4 и 5, кроме раздела 3, 4 и 8, гл. 5.
- Проф. Добронравов, Н. И. гл. I от разд. 7 конца, гл. 6 до разд. III.
- „ Искюль, В. И. и Шалберов, Н. А. гл. 1 до раздела 7.
- „ Искюль, В. И. гл. 6 от раздела III до конца и гл. 7.

И. Вайншенкер.

СОДЕРЖАНИЕ.

Стр.

1-ая глава. Физические и химические основы стекло-	
делаия Д-р Кеппелер	1
I. Нормальное плавление и отвердевание	3
1. Химически однородное вещество	3
2. Понижение температуры плавления и температуры кристалли-	
зации под влиянием примесей	7
3. Смеси. Понятие о твердом растворе. Смешанный кристалл	8
4. Затвердевание смесей, образованных двумя компонентами, выде-	
ляющимися при кристаллизации в чистом виде. „Эвтектика“. . .	12
5. Системы из 2-х компонентов, дающие при кристаллизации твер-	
дые растворы. „Смешанные кристаллы“.	24
6. Системы из трех компонентов	29
7. Полиморфизм и точка превращения	32
II. Кристаллизация и стеклообразное затвердевание. Образование стекла	
и расстекловывание.	41
1. Скорость кристаллизации	41
2. Склонность к самопроизвольной кристаллизации	42
3. Вязкость	43
4. Задержка плавления	44
5. Поведение стекла при нагревании. Расстекловывание	47
6. Явления расстекловывания на практике	50
III. Свойства стекол и их зависимость от состава	62
1. Распознавание сортов стекол.	64
2. Постоянство стеклообразного состояния	67
3. Вязкость	73
4. Поверхностное натяжение	82
5. Устойчивость и постоянство в отношении химических воздей-	
ствий	87
а) Общие замечания	87
б) Методы исследования	90
с) Явления распада	104
д) Влияние химического состава	117
е) Практические стекла	134

6. Специфическое действие некоторых реагентов. Травление стекла и кислотная полировка	152
7. Действие света	154
8. Механические свойства	155
9. Термические свойства	164
10. Оптические свойства	176
11. Электрические свойства	206
2-ая глава. Сырые материалы и их подготовка	209
I. Сырые материалы. <i>Д-р Г. Кеппелер</i>	209
1. Вещества, служащие для введения кислотных окислов	209
2. Сырые материалы, служащие для введения основных окислов.	223
3. Сырые материалы, содержащие более одного стеклообразующего окисла.	257
4. Вещества, способствующие осветлению	263
5. Красители и обесцвечивающие вещества	266
6. Вещества, служащие для получения непрозрачного стекла (глушители)	277
II. Подготовка сырых материалов и составление шихты. Инженер. <i>Г. Мулерт</i>	280
1. Промывка и сушка песка	281
2. Измельчение.	284
3. Приготовление шихты	290
III. Расчеты. <i>Д-р Г. Кеппелер</i>	297
1. Вычисление химического состава стекла по шихте	297
2. Расчет молекулярного отношения окислов в стекле	299
3. Расчет шихты	300
4. Выбор единицы для расчета шихты	307
3-ья глава. Плавка, осветление и отжиг. <i>Д-р Г. Кеппелер.</i>	310
I. Явления при сплавлении сырых материалов	310
II. Осветление и студка	320
III. Отжиг.	326
4-ая глава. Топливо. <i>Г. Кеппелер</i>	341
1. Дерево.	342
2. Торф	344
3. Бурый уголь.	350
4. Каменный уголь	358
5. Жидкое топливо	368
5-ая глава. Производство газа. Инж. <i>О. Вальф.</i>	370
1. Процессы в газогенераторе	370
2. Значение различных видов топлива в газовом производстве	377
3. Устройство генераторов.	383
4. Выбор системы генераторов	398
5. Вспомогательные устройства	411
6. Проводка газа из генератора.	414

	Стр.
7. Общее устройство	418
8. Водяной газ	419
6-ая глава. Контроль работы печей. Д-р Г. Маурах	422
I. Температура	423
1. Приборы для измерения температуры	424
2. Производственно-технический контроль температуры	446
II. Повышенное и пониженное давление	454
1. Основные положения. Общее понятие	454
2. Приборы служащие для измерения давления	463
III. Состав газов свежего и отработанного	477
1. Значение исследования газов	477
2. Способ исследования газа	482
3. Самодействующие газоанализаторы	503
4. Содержание влаги в газах	511
IV. Тепловое хозяйство и производство	520
1. Распределение топлива и энергии	520
2. Организация измерительного дела	526
7-ая глава. Огнеупорные изделия. Д-р Г. Кеппелер	533
I. Кварцитовый кирпич	537
1. Кварцитовый кирпич, сцементированный известью („Силиковый“ кирпич)	538
2. Глинисто-кварцитовый припас	546
II. Шамотные изделия	546
1. Сырые материалы и их свойства	546
2. Подготовка сырых материалов и выработка массы	567
3. Выработка на стекольных заводах шамотного припаса и его при- менение	573

ГЛАВА 1.

Физические и химические основы стеклоделаия.

Г. Кеппелер (Dr. Gustav Keppeler).

Едва ли возможно дать строгое и во всех случаях верное определение понятия „стекла“. Если же оставить в стороне некоторые частные случаи, то сущность этого понятия может быть вкратце определена так: стекло, в наиболее общем смысле этого слова, есть неорганическое вещество, затвердевшее из расплавленного состояния и оставшееся во всех отношениях аморфным.

Аморфное состояние является характерным отличительным признаком стекла. Даже в том случае, когда другие свойства какого-либо тела (прозрачность, блеск или тому подобные поверхностные свойства, хрупкость и т. д.) указывают на его стеклообразный характер, все же о „стекле“ речь может идти лишь в том случае, если тело аморфно (не кристаллично), т. е. если его свойства во всякой его точке одинаковы по всем направлениям. Одного аморфного характера, самого по себе, однако, недостаточно для того, чтобы обладающее им тело могло быть названо стеклом. Этот характер должен быть приобретен веществом при затвердевании из расплавленного состояния.

Наконец, чтобы можно было назвать „стеклом“ вещество, затвердевшее из расплавленного состояния в аморфный продукт, оно должно состоять из неорганических соединений. Существует много органических веществ, которые затвердевают при надлежащем охлаждении в стеклообразную массу, но которые все-таки не могут быть рассматриваемы, как стекло. Понятие стекла ограничивается лишь неорганическими, неспособными гореть веществами.

Соединения, которые являются главною составною частью стекла и делают возможным его образование, не многочисленны: — это прежде всего кремневая кислота, затем борная, фосфорная кислоты *) и некоторые другие. Но совместно с ними в образовании стекла могут принимать участие окислы большинства элементов. Таким образом, круг веществ, могущих образовывать стекло, удовлетворительно охватывается рамками „неорганической природы.“

*) В стекле, понятно, эти кислоты находятся в ангидридной форме или в соединении с основными окислами. Ред. перев.

Данное определение позволяет также строго отличить продукты стекольной промышленности от других, изготовленных аналогичным образом. Это может иметь значение в вопросах таможенной техники. Стекольная индустрия имеет много общего с керамикой, цементной промышленностью, а также некоторыми другими, прежде всего, в отношении сырья и применения высоких температур в процессе производства. Во многих случаях изделия указанных производств похожи друг на друга в такой степени, что даже различие их подчас становится затруднительным (молочное стекло и мягкий фарфор). Однако между ними существует следующее различие: в керамической промышленности сырые материалы смешиваются в „массу“; масса получает желаемую форму еще в холодном состоянии, после того эта форма закрепляется при помощи нагревания до высокой температуры. Для получения же стекла, компоненты прежде всего нацело сплавляются, образуя жидкую массу, и этой еще пластичной массе форма придается при высокой температуре, а закрепление формы совершается при охлаждении, благодаря происходящему затвердеванию.

В этом-то различии и сказывается заключенный в нашем определении понятия стекла признак, а именно что „стеклообразное состояние“ должно быть приобретено путем затвердевания из расплавленной массы.

Данное выше определение стекла охватывает все вообще неорганические вещества, являющиеся аморфным продуктом затвердевания расплавленной массы. Между тем, те стекла, которые могут быть изготовлены в техническом масштабе и которые находят применение на практике, должны обладать еще целым рядом важных свойств. Среди бесчисленного количества возможных стекольных сплавов лишь ограниченное число их обладает этими свойствами, допускающими промышленное их изготовление и, что особенно важно, их практическое применение. Итак, приведенное определение стекла охватывает как непригодный, так и пригодный для употребления материал, т.е., как плохие, так и хорошие стекла. Исследовать и разъяснить те условия, при которых образуются „хорошие стекла“, т.е. стекла с определенными, практически-важными свойствами, и является задачей научного изучения стекольного производства.

Из нашего определения вытекает, что для образования стекол особенно важны плавление и затвердевание. Далее, как то показывает вышеприведенная ссылка на главнейшие составные части технических стекол, мы должны прежде всего изучить явления плавления и затвердевания кремнезема и его смесей с другими окислами. При этом мы вскоре узнаем, что упомянутые вещества часто претерпевают процессы сильно уклоняющиеся от нормального хода, и что эти-то уклонения как раз и образуют основу для технического приготовления и обработки стекол. Указанные отступления от правила не могут быть должным образом познаны во всем их объеме и внутренней сущности, если мы не будем предварительно знать того, что является нормальным и закономерным. А потому в начале нашего исследования мы прежде всего приступаем к изложению наиболее важных закономерностей, известных нам относительно пла-

вления и затвердевания тел. При этом мы обращаем особое внимание на те силикаты, бораты и некоторые другие соединения, которые имеют преимущественное значение для производства стекла.

Одновременно мы также познакомимся с соединениями, образующимися в расплавленной смеси, и, таким образом, получим некоторое представление о химии силикатов, поскольку она важна для понимания сплава; знание же силикатов, получающихся водным путем, принесло бы нам мало пользы при изучении сплавов. Для нас важны лишь те тела, которые выделяются из расплавленной смеси ¹⁾. На их образование укажет нам „диаграмма плавления“, к построению и объяснению которой мы и переходим.

I. Нормальное плавление и отвердевание.

I. Химически-однородное вещество.

Если нагревать все сильнее и сильнее какое-либо кристаллическое *) тело, то при некоторой определенной температуре оно переходит в жидкое состояние, т.-е. „плавится“. Самый процесс плавления требует определенной затраты теплоты, вследствие чего дальнейшее повышение температуры прекращается. Таким образом, во время плавления температура остается постоянной. Эту температуру, являющуюся характерной для всякого химически-индивидуального тела, мы называем его „точкой плавления“. Количество тепла, необходимое для перевода весовой единицы твердого тела, имеющего температуру точки плавления, в жидкость той же температуры, мы называем „скрытой теплотой плавления“.

Это известно каждому на примере льда и снега. Если измельченный лед или снег, имеющие на улице, скажем, температуру — 5°, перенести в комнату, то прежде всего произойдет их нагревание до 0°; затем начинается плавление, причем термометр в продолжение этого процесса остается на точке плавления льда. Все тепло, поглощаемое от окружающих более теплых предметов, расходуется теперь на плавление остающегося льда. Лишь, когда вся масса расплавится, превратившись в воду с температурой 0°, термометр может начать подниматься дальше. Совершенно так же протекает нормальное плавление всякого твердого тела, поскольку это последнее является химически однородным веществом; изменяется только положение точки плавления, т.-е. температура, при которой протекает этот процесс. Если нагревать в тигле поваренную

¹⁾ Следует отметить, что наиболее талантливый стекловар нового времени, Отто Шотт (Otto Schott), свои научные исследования в области стекла начал с изучения получающихся в сплаве соединений, исключив на первых порах силикаты. См. O. Schott. Beiträge zur Kenntnis der anorganischen Schmelzverbindungen. Braunschweig 1881 г. (F. Vieweg u. Sohn).

*) В оригинале автор часто применяет обозначения: „твердый“, „отвердевший“, „точка плавления“ и т. п. вместо терминов: „кристаллический“, „закристаллизовавшийся“, „точка кристаллизации“ и т. п., научно более правильных и более соответствующих рассматриваемым здесь явлениям. В переводе, где это для ясности оказывалось необходимым, все эти неточности исправлены. Ред. перев.

соль и наблюдать за этим процессом с помощью какого-либо термометра, то оказывается, что возрастание температуры прекращается при 820° *) Одновременно с этим наступает плавление каменной соли, и температура остается постоянной, пока не расплавится вся соль. Совершенно так же плавится серебро при 955° **); равным образом и всякое иное химически-однородное вещество, находящееся при точке своего плавления, показывает в течение всего процесса плавления постоянную температуру. В таких случаях мы говорим о „постоянной точке плавления“.

Точное наблюдение за ходом температуры при нагревании является чрезвычайно важным методом для исследования рассматриваемых явлений. Лучше всего это достигается графическим путем, а именно, построением кривой, в которой температурные изменения связываются со временем нагревания, причем на оси абсцисс наносится время, а на оси ординат—температура. Отмечая через равные промежутки времени (напр. через секунду или другой подходящий интервал времени) соответствующие этим моментам температуры и соединяя найденные точки при помощи кривой, мы получаем следующую диаграмму (рис. 1).

Сперва, пока мы находимся ниже точки плавления, температура растет, при чем, в случае равномерного нагревания, происходит также и равномерное поднятие температуры. Точки, отвечающие сопряженным временам и температурам, располагаются по кривой ab . Ход этой кривой показывает, как идет разогревание всей установки для опыта. Если

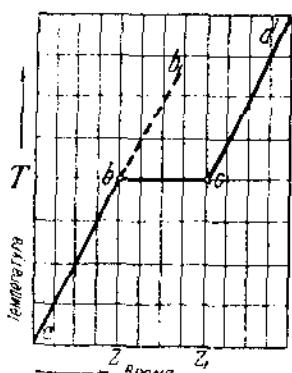


Рис. 1.

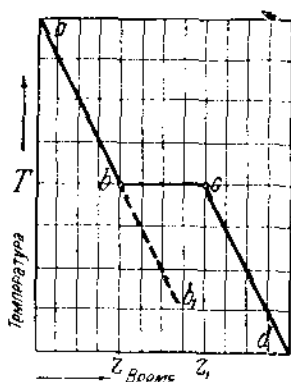


Рис. 2.

бы в системе не наступило поглощающего тепло процесса, то температура продолжала бы подниматься таким же образом дальше, и кривая ab продолжалась бы в пунктирной части bb_1 . Пусть теперь T есть точка плавления испытуемого вещества и пусть мы достигнем ее через время Z от начала нагревания. В этот момент наступает плавление, и все притекающее

тепло расходуется на этот процесс. В течение последующих секунд температура будет оставаться равной T , вследствие чего „температурно-временная кривая“ принимает горизонтальное направление, и на диаграмме образуется отрезок bc , оканчивающийся в момент времени Z_1 , когда все вещество расплавится. Теперь температура может возрастать дальше; при этом она будет подниматься совершенно так же, как она шла бы и без плавления вещества. Явление только смещено в направлении оси времен на интервал, равный продолжительности процесса плавления, и изображается на диаграмме отрезком кривой cd , расположенным, как то ясно из вышесказанного, параллельно bb_1 .

*) Температура плавления хлористого натрия 801°C , а не 820° , Jaeger. Ред. перев.

**) $^{\circ}\text{C}$ плавлен. серебра— 960°C . Ред. перев.

На практике лучше вести опыт наоборот. Вещество плавят, нагревают его выше точки плавления, и затем наблюдают изменение температуры во время охлаждения. Таким образом получают „кривую охлаждения“, изображенную на рис. 2; она является, более или менее, зеркальным отражением „кривой нагревания“, представленной на рис. 1.

Температура падает по кривой ab до момента Z , когда достигается точка плавления T ; с этого момента масса начинает затвердевать. Тепло, поглощенное веществом при его плавлении, теперь освобождается и препятствует дальнейшему падению температуры. Но потеря тепла через теплопроводность и лучеиспускание, производившая прежде охлаждение, теперь вызывает кристаллизацию вещества. В течение промежутка времени от момента Z до момента Z_1 температура остается постоянной, пока все вещество не закристаллизуется. Лишь после этого температура вновь начинает падать по кривой cd .

В приведенном опыте охлаждения могут иметь место отступления от описанного поведения. В то время, как при нагревании химически однородного твердого тела лишь в чрезвычайно редких случаях удастся нагреть его выше точки плавления ¹⁾, жидкость, напротив, может быть охлаждена ниже этой точки без перехода в твердое состояние. Величина „переохлаждения“, возможного у различных веществ, является весьма различной. Вода, напр., при осторожном охлаждении (когда ее поверхность покрыта тонким слоем масла) может быть охлаждена до -8° , и даже до -10° , без замерзания. Но уже одно сотрясение вызывает ее кристаллизацию, при чем опять освобождается скрытая теплота плавления, которая и нагревает смесь воды и льда в течение короткого промежутка времени до 0° . Дальнейший подъем температуры невозможен, т. к. он неизбежно привел бы к плавлению льда, которое сопровождается поглощением теплоты. В случае переохлаждения получается кривая охлаждения, изображенная на рис. 3.

Температурно-временная кривая здесь идет от точки a непрерывно через точку b , соответствующую температуре плавления T , и далее до b_1 , где при температуре, положим, T' начинается кристаллизация вещества. Затем, благодаря выделяющейся обратно скрытой теплоте плавления, температура быстро поднимается до температуры T^* , что на диаграмме выражается участком кривой b_1c . Если в тот момент, когда будет достигнута точка плавления, еще имеется налицо жидкое вещество, то температура остановится на точке плавления впрямь до кристаллизации всей массы вещества. Некоторая часть отрезка кривой b_1c пойдет тогда горизонтально, и этот горизонтальный участок будет в зависимости от степени переохлаждения ²⁾). После того как вся масса

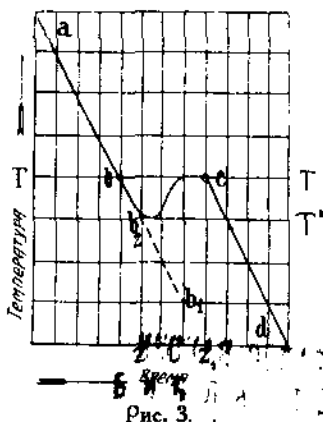


Рис. 3.

¹⁾ Эти случаи более подробно рассмотрены ниже: см. отрывок, посвященный „Задержке плавления“.

²⁾ Температура плавления и температура кристаллизации для химически и физически однородных тел тождественны. Ред. перев.

³⁾ А также количества вещества и устройства прибора. Ред. перев.

затвердела дальнейшее охлаждение происходит по кривой cd , совершенно также, как и на рис. 2 ¹⁾.

Вещества, применяемые для получения стекол, обнаруживают явления переохлаждения в высокой степени. Как мы увидим, эти последние имеют здесь даже прямо принципиальное значение ²⁾. Однако мы займемся ими лишь после того, как изучим нормальные явления плавления у смесей. В нижеследующей таблице 1 даны точки плавления некоторых веществ, имеющих отношение к техническим стеклам:

Т а б л и ц а 1.

Температуры плавления химически-индивидуальных веществ.

Название	Химическая формула	Точка плавления в градусах Ц	Название	Химическая формула	Точка плавления в градусах Ц
Кремнезем	SiO_2	1600—1670	Метасиликат кадмия	$\text{CdO} \cdot \text{SiO}_2$	1240
Метасиликат натрия	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1088	Метасиликат марганца	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	1275
Тетрасиликат натрия	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	874	Метаборат кальция ³⁾	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1100
Метасиликат калия	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	966	Тетрабороборат кальция	$\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	1030
Тетрасиликат калия	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1041	Пироборат кальция	$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1225
Метасиликат кальция	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1540	Метаборат стронция	$\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1100
Метасиликат стронция	$\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$	1578	Тетрабороборат стронция	$\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	940
Метасиликат бария	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	1604 ± 5	Пироборат стронция	$2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1130
Метасиликат лития	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1201 ± 1	Метаборат бария	$\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1060
Метасиликат магния	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	1554	Пироборат бария	$2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	1002
Метасиликат свинца	$\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	766	Ортоборат бария	$3\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	1320
Метасиликат цинка	$\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	1437	Двуокись кремния (кristобалит)	SiO_2	1710

¹⁾ Так как этот прием исследования позволяет глубже заглянуть в явления плавления, то его называют „термическим анализом“.

²⁾ См. „Кристаллизация и затвердевание в стекло“. Стр. 41 и след.

³⁾ О точках плавления смесей щелочных земель с ангидридом борной кислоты см. Zeitschr. f. Anorg. Chem. 40, 337 (1904 г.).

2. Понижение температуры плавления и температуры кристаллизации под влиянием примесей.

Общезвестен факт, что температура плавления и температура кристаллизации (замерзания) понижаются при введении примесей. Вода, в которой растворены соли, остается жидкой даже при температуре значительно ниже 0° . Сплавы различных металлов могут плавиться на несколько сот градусов ниже точек плавления отдельных их компонентов. Т. к. на опыте проще определяется точка кристаллизации (точка замерзания), чем точка плавления¹⁾, то данное явление чаще называют „понижением точки замерзания (кристаллизации)“. Пока количество примесей, прибавляемых к веществу, остается сравнительно малым, понижение точки замерзания подчиняется очень простому закону, гласящему, что „растворы, содержащие одинаковое число молекул различных примесей в одинаковых количествах одного и того же растворителя, показывают одинаковое понижение точки замерзания“. Понижение температуры замерзания, вызываемое растворением одной грамм-молекулы в 100 гр. растворителя, называется „молекулярным понижением точки замерзания (кристаллизации)“. Если 89,9, 163,7 и 213,5 суть молекулярные веса метасиликатов лития, стронция и бария, то каждый из этих силикатов вызовет в одном и том же растворителе одинаковое понижение точки кристаллизации, когда они будут растворены в нем в отношении 89,9 : 163,7 : 213,5. Очевидно также, что зная, насколько понижает точку начала кристаллизации данного растворителя какое-либо одно вещество, можно вычислить понижение, вызываемое прибавлением определенных количеств других веществ.

Мы знаем, что метасиликат натрия становится твердым (кристаллизуется, ред. пер.) при 1088°Ц^* , а смесь из 90% метасиликата натрия и 10% метасиликата кальция начинает кристаллизоваться при 986° . В этом случае в 100 гр. Na_2SiO_3 были растворены $\frac{10 \times 100}{90} = 11,1$ грамм CaSiO_3 , и понижение температуры кристаллизации составляло 32° . Т. к. молекулярный вес CaSiO_3 равен 116,4, то молекулярное понижение точки кристаллизации метасиликата натрия вычисляется равным: $\frac{32 \times 116,4}{11,1} = 335^{\circ}$.

Аналогичным образом вычисляются следующие понижения для смесей, содержащих в 100 гр. Na_2SiO_3 по 11,1 гр. метасиликата лития, метасиликата стронция и метасиликата бария:

$$\begin{aligned} \text{метасиликат лития: } & \frac{335 \times 11,1}{89,9} = 41,3^{\circ} \\ \text{метасиликат стронция: } & \frac{335 \times 11,1}{163,7} = 22,7^{\circ} \\ \text{метасиликат бария: } & \frac{335 \times 11,1}{213,5} = 17,4^{\circ} \end{aligned}$$

¹⁾ Согласно изложению в п. 1, точка плавления и точка кристаллизации идентичны.

²⁾ Следует исправить на 1018° . Температура кристаллизации Na_2SiO_3 по данным Егера (Jaeger) и Морей и Баувона (Morey and Bowen) 1088°Ц , по данным Уоллэйса (Wallace) 1018° . В дальнейших расчетах автором принята именно эта последняя величина, Ред. перев.

Следует однако же резко подчеркнуть, что данный закон строго верен не для всех случаев. Часто встречаются явления (диссоциация и ассоциация молекул), которые затемняют ожидаемые простые соотношения. Закон этот верен только для разбавленных растворов, следовательно, только для таких случаев, когда количества прибавляемых веществ не достигают значительной величины. Можно принять, что отступления от закономерной депрессии начинаются уже при прибавлении 5% растворенного вещества. Приведенные вычисления, относящиеся к случаям, выходящим за эту границу, действительно обнаруживают в некоторых случаях очень плохое совпадение с данными опытов. Для 11,1 гр. метасиликатов лития, стронция и бария, растворенных в 100 гр. метасиликата натрия, опыт дает следующие понижения: 43° , 29° и 3° *).

Такого опыта с силикатами, который бы строго подтверждал рассмотренный закон, еще не было произведено. Высокие температуры затрудняют точное установление малых депрессий, к которым только и приложим этот закон. В других же областях применение его оказало весьма ценные услуги. Тем не менее нельзя забывать об ограниченной его справедливости. Многократно, например, вычисляли этим путем действие плавней на глины Рихтерс, Людвиг (Richters, Ludwig); однако-же Рике (Rieke) ¹⁾ показал обширными опытами, что такое вычисление неправильно. С исторической точки зрения заслуживает тем не менее упоминания тот факт, что еще за 15 лет до того, как Рауль (Raoult) вывел свой общий закон из опытов с простыми растворами при низких температурах, Рихтерс приписал одинаковым молекулярным количествам примесей одинаковое действие в качестве плавня на глинистое вещество.

3. Смеси. Понятие о твердом растворе. Смешанный кристалл.

Прежде чем обратиться к явлениям плавления и затвердевания смесей, необходимо внести ясность в вопрос о состояниях, в которых могут находиться отдельные составные части смеси по отношению друг к другу. Прежде всего надо исключить механические смеси, в которых друг возле друга располагаются относительно крупные различного рода частицы. Иногда эти частицы все же могут быть настолько мелки, что мы не в состоянии различить их невооруженным глазом. Однако, в таких случаях легко можно произвести их разделение при помощи механических средств (отборки под микроскопом, центрифугирования составных частей эмульсии, отмучивания, растворения одной составной части). Итак, в то время, как „механические смеси“ состоят из частей различного рода, — „гетерогенных“ частей, — „физические смеси“ являются совершенно однородными, „гомогенными“; у них произошло полное взаимное проникновение составных частей друг в друга вплоть до мельчайших частиц, до молекул. Такие смеси стоят близко к химическим соединениям. Различие между ними выступит наиболее ясно, если принять во внимание, что химически-однородное тело, т. е. химическое соединение,

*) Пример, взятый автором, нельзя считать удачным, т. к. по данным Wallace Z. f. an. Ch. 63, 8 (1909 г.) CaSiO_3 , Li_2SiO_3 , SrSiO_3 и BaSiO_3 образуют твердые растворы с метасиликатом натрия, а для случая твердых растворов закон Рауля совершенно не применим. Ред. перев.

¹⁾ Sprechsaal, 1910 г., стр. 198.

построено из молекул одного рода, тогда как физическая смесь состоит из частиц различного рода.

Состояние, в котором находятся составные части такой смеси, наиболее точно определяется термином „раствор“.

Общезвестно, что газы взаимно проникают друг в друга, образуя совершенно однородную смесь. Этому прониканию сильно способствует большая подвижность газовых молекул. Если в сосуд, наполненный бесцветным газом, напр., воздухом, ввести окрашенный газ (напр., двуокись азота, NO_2), то через короткое время все содержимое сосуда окажется окрашенным совершенно однородно. Это выравнивание различий в составе смеси мы должны представить себе как результат проникновения молекул одного газа между молекулами другого. Такое явление мы называем „диффузией“ и говорим, что газы „диффундируют“ друг в друга. Те же процессы происходят и в жидкостях. Если на слой раствора какого-нибудь красителя налить слой чистой воды, то молекулы красителя немедленно начинают диффундировать в воду и окрашивать ее все сильнее и сильнее, пока не исчезнет разница в окраске между сильно окрашенным вначале слоем жидкости и слоем бесцветной воды. В соответствии с меньшей подвижностью молекул жидкости этот процесс происходит медленнее чем в случае газов. Приведенный пример является иллюстрацией чрезвычайно общего явления. Чем более вязки жидкости, тем больше времени требуется для выравнивания разницы в концентрациях. Приведем пример из керамики: каемка на фарфоровой тарелке, окрашенная синей кобальтовой краской, „расплывается“ при обжиге. В переводе на язык физики это значит, что краситель „диффундирует“ в бесцветную глазурь. Равным образом, диффузия играет роль при окрашивании стекла с помощью протравы и при его осветлении (см. соответствующие главы).

Процесс растворения имеет место и в кристаллических телах. Это явление, быть может, представляется несколько трудным для понимания, ибо та неизменяемость формы, которую приписывают твердым телам, как бы исключает возможность взаимного проникновения. Но неизменяемость формы твердых тел не является абсолютной; она представляет собой лишь чрезвычайно пониженную подвижность, которая, несмотря на свою ничтожную величину, все же может быть обнаружена. Металлы могут тянуться и чеканиться в холодном состоянии; с помощью соответственного давления можно достигнуть того, чтобы они текли через относительно узкое отверстие. Глетчерный лед стекает с горы под влиянием своей собственной тяжести.

Таким образом, способность перемещения частиц друг относительно друга присуща также и кристаллическому состоянию. Различие существует лишь в ее степени: у твердых тел она весьма ничтожна. И действительно, названные тела также обнаруживают явления растворения.

Давно известным примером диффузии твердых тел, образовавших твердый раствор, является проникновение углерода в железо, хотя здесь могут играть также некоторую роль и химические процессы. Равным образом хорошо известна и диффузия одних металлов в другие. Новейшие исследования в этом направлении, в особенности исследование Брауне (Braune)¹⁾ привели к некоторым количественным результатам.

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 110, 147, (1924 г.). Там же более старая литература.

Так, если приварить к маленькому серебряному стерженьку палочку из сплава того же металла с золотом, то золото диффундирует в серебро при температуре много ниже точки плавления и притом с определенной скоростью. При разности концентраций, равной единице на 1 см., через 1 кв. см. площади поперечного сечения за сутки диффундирует:

при 767°	0,00011	гр. золота
847°	0,00022	„ „
916°	0,00052	„ „

Эти количества не так уж малы, как то могло бы показаться. Следует иметь в виду, что и в жидкостях диффузия происходит также не быстро. (Для соляной кислоты 2,4 гр., для тростникового сахара 0,31 гр., для белка 0,05 гр. при комнатной температуре и тех же условиях). Сравнительные опыты показывают, что медь диффундирует в серебро гораздо быстрее золота, и что скорость диффузии ее в серебре больше чем в золоте. Особенно большие коэффициенты диффузии Брауне наблюдал для серебра в сернистой меди: $1 \frac{\text{см}^2}{\text{сутки}}$ при 200°. Как видно, подвижность частиц серебра здесь так же велика, как и при диффузии в водных растворах.

Эти результаты очень важны, так как они дают нам понятие о механизме диффузии в твердых телах. Теория строения кристаллов предполагает, что атомы удерживаются в определенных точках пространственной решетки, колеблясь или вращаясь около своих положений равновесия под влиянием теплового движения. Но это движение может привести к тому, что атом переменится местом с соседним с ним атомом. Частота, с которой совершаются такие перемещения, находится в тесной связи со скоростью диффузии. Это и подтвердили названные опыты.

Что касается до применения приведенных результатов к интересующим нас объектам, то важно отметить, что диффузия силикатных молекул в кристалле происходит чрезвычайно медленно. Даже в расплавленной массе подвижность частиц главных составных частей все-таки ничтожна, на что указывает весьма малая скорость кристаллизации. Однако же поведение металлических смешанных кристаллов, которые мы берем в качестве примера твердого тела, показывает, что мы не можем пренебречь фактом обмена местом частиц в сплаве, а также в стекле, которое, как мы это увидим, с физической точки зрения остается жидким. Существует множество явлений, которые лучше объясняются, если допустить существование этого внутреннего движения уже в таких областях состояния, где стекло представляется еще твердым. Но прежде всего мы, повидимому, должны принять во внимание различия в подвижности составных частей стекла, и в этом отношении должен был бы обратить на себя внимание факт большой подвижности серебра и меди.

Так Гейдвейлер и Клопферманн¹⁾ (Heydweiller u. Klopfermann) смогли показать, что металлы из сплавов серебряных и медных солей диффундируют, хотя и медленно, в стекло. При этом стекла окрашиваются: калийное серебром в желтый цвет, натровое — в красный; медь окрашивает калийное стекло в красный цвет, а натровое — в зелено-желтый. (См. также: „Серебряная протрава“, „Медная протрава“, а также „Электролиз стекла“).

¹⁾ Ann. d. Phys. (4), 32, 739, (1910 г.).

Но вообще говоря, не следует переоценивать скорости диффузии в стекле и даже в жидких сплавах. При переслаивании друг с другом расплавленных диопсида и плагиоклаза, диопсид диффундировал при 1500° со скоростью $0,015 \frac{\text{см}^2}{\text{сутки}}$ в $\text{Ab}_2 \text{An}_1$, и со скоростью $0,2 \frac{\text{см}^2}{\text{сутки}}$ в $\text{Ab}_1 \text{An}_2$, т. е. со скоростью, средней между таковыми тростникового сахара и белка в воде при обыкновенной температуре ¹⁾.

После только что сказанного не может вызвать сомнения тот факт, что и твердые тела способны взаимно растворяться. Следуя Ван'т Гоффу (Van't Hoff), впервые правильно осветившему эти явления, мы говорим в подобных случаях о „твердом растворе“. Если, таким образом, твердые тела способны взаимно растворяться, то отсюда следует, что особенно благоприятные условия для образования твердого раствора будут иметь место при затвердении жидкого раствора. В этом случае там, где из жидкого раствора выделяется крошечный зародыш кристалла, если только возможен раствор твердых тел, должно произойти образование твердого раствора компонентов. Такой твердый раствор мы назовем „смешанным кристаллом“.

До сих пор мы не принимали во внимание того, что для взаимной растворимости существуют известные границы. Прежде чем заняться этим вопросом по отношению к твердым телам, нам надо рассмотреть растворимость жидкостей. Взаимная растворимость последних отнюдь не является всеобщей. Известны жидкости, которые не растворяются друг в друге. Если встряхивать масло с водой, то все-таки вода масла в себе не растворит. И с другой стороны вода практически не растворится в масле. Полная нерастворимость играет незначительную роль при образовании сплавов: в этом случае мы имеем дело с отдельными несмешанными чистыми телами, поведение которых при плавлении и кристаллизации было уже рассмотрено выше. Однако, при плавке стекла нерастворимость некоторых частей смеси в жидком сплаве имеет практическое значение. Она ведет к образованию так назыв. „щелока“ (хальмоза).

Полная растворимость, полная смешиваемость, является другою крайностью. Так, алкоголь может быть разбавлен водой в любых отношениях. Этот случай полной смешиваемости очень часто встречается у расплавленных смесей. Между упомянутыми предельными случаями лежит ограниченная растворимость, „неполная смешиваемость“.

Примером ее служит смесь воды и эфира. Если к чистой воде постепенно прибавлять возрастающие количества эфира, взбалтывая смесь после каждой новой прибавки, то эфир растворяется в воде. Таким образом постепенно получается все более крепкий раствор эфира в воде. Но в конце-концов вода делается насыщенной по отношению к эфиру и уже больше его не растворяет. Весь прибавляемый в дальнейшем эфир остается в виде плавающего над раствором слоя, который будет в свою очередь насыщен водой. Этот насыщенный раствор воды в эфире может образоваться также и при прибавлении воды к эфиру. Таким образом,

¹⁾ Bowen, J. of Geol. 29, 295, (1921 г.). Относительно обозначений Ab и An смотри стр. 46.

оба слоя, образующиеся при встряхивании воды с эфиром, имеют максимальные концентрации, которые только могут иметь вода в эфире и эфир в воде. Эти наивысшие концентрации мы называем поэтому двумя „пределами растворимости“. Точного процентного состава для них неизвестно. Примем, что процентный состав для одного из этих растворов равен $a\%$ эфира и $(100-a)\%$ воды, а для другого: $b\%$ воды и $(100-b)\%$ эфира. Итак, растворы, содержащие больше $a\%$ и меньше $(100-b)\%$ эфира, не существуют, и в смешиваемости воды и эфира получается перерыв. В этом случае мы говорим о „перерыве в растворимости“ (Mischungslücke). Это выражение приобретает наглядность, если представить себе составы возможных смесей нанесенными на отрезок прямой (рис. 4) так, чтобы слева находился чистый (100%) эфир, и следоват. 0% воды, а справа—0% эфира и 100% воды.

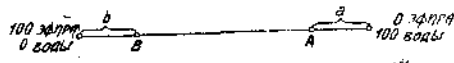


Рис. 4.

Тогда a нанесется справа налево до A , а b —слева направо до B „перерыв в растворимости“ будет тогда простирается от A до B . Иногда этот случай наблюдается и у сплавов, а при плавке стекла он, как

мы увидим дальше, имеет даже техническое значение, напр., при изготовлении молочного стекла и при глушении борно-свинцовых стекол (см. об этом дальше).

Все те случаи, которые мы наблюдали на жидких растворах, могут иметь место и при кристаллизации расплавленных смесей. Нам необходимо, следовательно, рассмотреть явления плавления и кристаллизации, наблюдающиеся у смесей, составные части которых в жидком состоянии вполне растворимы друг в друге, а при затвердевании:

- 1) выделяются в совершенно чистом виде, безо всякой примеси других составных частей;
- 2) образуют непрерывный ряд твердых растворов;
- 3) ограниченно растворимы друг в друге, а, следовательно, обнаруживают перерыв в растворимости.

В заключение будет рассмотрен тот случай, когда составные части не смешиваются вполне даже в жидком виде.

К сожалению, такое рассмотрение не может дать всего материала, нужного для изучения образования стекла, так как исследование этой области было начато лишь в последнее время и потому является еще весьма неполным. Прежде всего мы должны ограничиться в существенном смесями из двух компонентов.

4. Затвердевание смесей, образованных двумя компонентами, выделяющимися при кристаллизации в чистом виде. „Эвтектика“.

Мы видели выше, что при прибавлении примесей к расплавленному химически-индивидуальному телу понижается температура его затвердевания. Это понижение точки замерзания возрастает с увеличением количества прибавленного вещества. Чтобы рассмотреть все возможные смеси, образуемые двумя веществами, лучше всего в целях наглядности, изобразить полученные ре-

зультаты в виде диаграммы, нанеся на нее те величины, которые играют роль в данном случае. Нанесем на основную линию АВ (рис. 5) различного состава смеси веществ K_A и K_B :

Точка А обозначает: 100% чистого вещества K_A ; точка В обозначает: 100% чистого вещества K_B ;

Между ними лежат все возможные смеси; так напр., точка С указывает смесь из 40% K_A и 60% K_B .

На перпендикулярах к прямой АВ, восстановленных в точках А, В и С, мы наносим температуры начала кристаллизации, T_A , T_B , T_E и т. д., отвечающие смесям, изображаемым этими точками. Смесью с 30% K_B (точка D) отвечает температура начала кристаллизации T_D . Следовательно, если, напр., смесь D нагреть до температуры T_A , она будет совершенно жидкой. Теперь мы находимся в точке α . Охлаждая затем смесь, мы будем на первых порах иметь ее в жидком виде, и состав ее не будет при этом изменяться. Таким образом, мы дойдем по линии αD до точки d, лежащей в пересечении этой линии с кривой T_{AE} ; эта точка соответствует температуре начала затвердевания смеси D. Здесь начинается кристаллизация, и выделяется в чистом виде компонент K_A ; это значит, что в данной точке сплав (или раствор) насыщен по отношению к K_A . Итак, кривая T_{AE} температур начала кристаллизации одновременно дает температуры, при которых жидкие сплавы и растворы насыщены по отношению к K_A ; малейшее охлаждение ниже этих температур должно повести к выделению компонента K_A . Таким же образом в точке f начинается кристаллизоваться смесь из сплава F, которую мы охлаждаем от точки b, но здесь выделяется уже компонент K_B . Таким образом, кривая T_{BE} дает температуры, при которых сплав (или раствор) насыщен по отношению к K_B . Кривые насыщения T_{AE} и T_{BE} пересекаются в точке E: это значит, что отвечающий точке E сплав С насыщен при температуре T_E по отношению к обоим компонентам. Из этой смеси одновременно выкристаллизуются оба компонента и притом точно в том же соотношении, в каком они в ней содержатся. Мы видим таким образом, что „сплавы, обе составные части которых выделяются при кристаллизации в чистом виде, обнаруживают отчетливо выраженный минимум температуры кристаллизации. Смесь кристаллов обоих компонентов, выделяющаяся из наиболее низко плавящейся смеси, имеет тот же состав, как и жидкий сплав“.

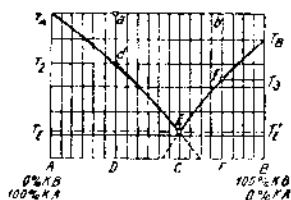


Рис. 5.

Смесь, отвердевающую при наиболее низкой t° , мы называем эвтектической смесью, или короче—эвтектикой. Точка E есть „эвтектическая точка“, а T_E называется „эвтектической температурой“.

Необходимо отметить еще одну особенность эвтектики, а именно: так как выделяющаяся смесь кристаллов имеет тот же состав, что и жидкая фаза, то состав последней также не изменяется. А если состав жидкой фазы остается неизменным, то не может измениться и температура кристаллизации. Отсюда вытекает важный закон.

„Плавнение и кристаллизация эвтектики протекают при постоянной температуре“.

В этом смысле эвтектика дает внешне ту же картину, что и химически-индивидуальное вещество с постоянной точкой плавления и отвердевания, характеризующееся приведенной на стр. 4 температурно-временной кривой. У остальных смесей соотношения иные.

Обратимся теперь опять к диаграмме рис. 5. Мы видели, что смесь D насыщена при температуре T_2 по отношению к компоненту K_A . На диаграмме это состояние определяется точкой d, и малейшее охлаждение ведет к выделению компонента K_A . Но при этом в остающемся жидком сплаве повышается содержание составной части K_B , и температура ее кристаллизации понижается. Охлаждение жидкого сплава и обогащения его компонентом K_B идут, таким образом, рука об руку в соответствии с ходом кривой dE. В конце-концов из сплава выделяется все то количество компонента K_A , которое было избыточным по сравнению с составом эвтектической смеси, и остающаяся эвтектика затвердевает выше-описанным образом.

Понятно, что количество остающейся эвтектики целиком зависит от состава первоначальной жидкой фазы.

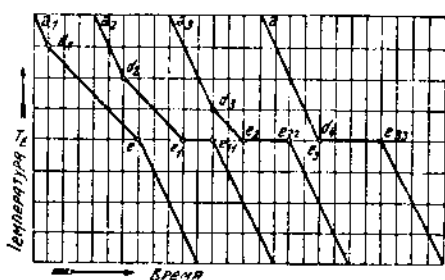


Рис. 6.

Чем ближе этот состав подходит к эвтектическому, тем большее количество твердой эвтектики получается при постепенном охлаждении. Это обстоятельство придает известное своеобразие процессу охлаждения отдельных смесей. Станем теперь опять наблюдать, как от секунды к секунде понижается температура смеси, и запишем, таким образом, ее кривую охлаждения. Первоначально мы имеем одно только охлаждение всей установки. В момент, когда начинает выделяться какая-либо твердая фаза, освобождается также и теплота плавления, и охлаждение испытывает замедление: кривая охлаждения претерпевает излом. Это замедленное охлаждение продолжается довольно долго в то время, как состав жидкой смеси стремится к эвтектическому, выделяя при этом излишнее количество одного из компонентов. После того, как достигнут эвтектический состав, наблюдается во время его затвердевания постоянство температуры, а затем наступает дальнейшее охлаждение системы.

Рис. 6 показывает, как изменяется вид кривой охлаждения при возрастании содержания второго компонента. Чем больше количество примеси, прибавленной к чистому веществу, тем ниже лежит температура, при которой начинается кристаллизация, тем ниже лежит точка (d_1 — d_2 — d_3 — d_4), в которой кривая получает излом в соответствии с замедлением охлаждения. С другой стороны, чем больше примеси, тем больше количество эвтектической смеси, что выражается длиной горизонтального участка (e_1 — e_{11}); (e_2 — e_{22}); (e_3 — e_{33}).

Существенным является то, что остановка температуры практически наблюдается для всякой смеси двух компо-

нентов, при чем ее продолжительность тем больше, чем ближе состав к эвтектическому. Данное обстоятельство имеет большое значение для распознавания эвтектик.

Эту температурную остановку эвтектики отмечают также и на диаграмме плавкости.



Рис. 7.

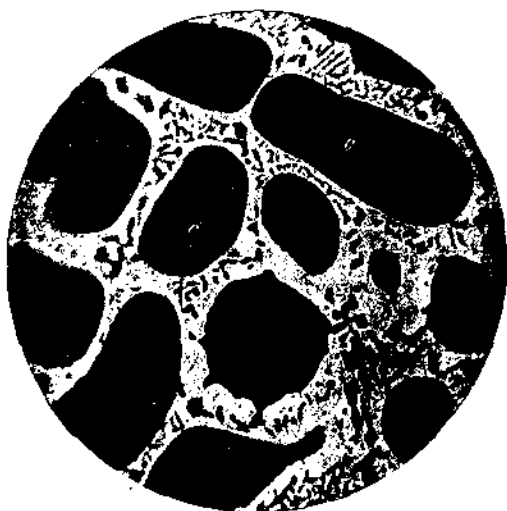


Рис. 8.



Рис. 9.

Первые закристаллизовавшиеся части смесь D (см. рис. 5) выделяет при охлаждении в точке d и затем все более и более застывает при замедленном охлаждении. Наконец, при эвтектической температуре, т. е. в точке d', происходит при постоянной температуре кристаллизация

оставшейся в виде жидкого сплава эвтектики. Таким образом, превращение в твердое состояние происходит на интервале температур от d до d' . Температура эвтектики получается в конце отвердевания и всякой другой смеси, лежащей как между А и С, так и между С и В. Все конечные точки отвердевания лежат поэтому на горизонтали $T_E - T_E$, проходящей через эвтектическую точку. Горизонталь эта называется „эвтектической линией“.

Своеобразное поведение эвтектики привело к тому, что в ней долгое время видели химическое соединение компонентов. Этот взгляд, однако, совсем не отвечает действительности; здесь нельзя говорить даже и о твердом растворе. Эвтектика является механической смесью обоих твердых компонентов. Правда, частицы ее бывают так мелки, что распознать их можно лишь при большом увеличении под микроскопом. Но как раз микроскоп самым наглядным образом подтверждает, что те выводы, которые мы сделали выше, верны. Сплавы, играющие роль в химии стекла, не обнаруживают оптически тех резких контрастов, которые были бы характерны в вышесказанном отношении для рассматриваемого под микроскопом материала. Более заметные различия показывают металлы, причем их можно еще усилить при помощи травления, наведения побежалости и т. д. Поэтому, для подтверждения сказанного мы сошлемся на систему из меди и серебра, которая образует эвтектику при содержании 72% серебра. На рисунке 7 изображен отвердевший сплав из 15% меди и 85% серебра. Главную массу здесь составляют светлые кристаллы серебра α , выделившиеся первыми и образовавшие крупные участки, которые сцементированы затвердевшей напоследок эвтектикой, состоящей в свою очередь из мельчайших кристалликов серебра и меди.

На рис. 8 изображена эвтектика, представляющая равномерный конгломерат маленьких кристалликов серебра и меди.

Рис. 9 представляет сплав из 65% меди и 35% серебра, из которого выделилась прежде всего медь. Последняя сцементирована здесь относительно большими количествами эвтектики.

Случай, когда компоненты сплава образуют между собой определенное химическое соединение. Теперь необходимо указать еще на те особенности, которые обнаруживает диаграмма плавкости (рис. 5), когда между компонентами сплава образуются химические соединения. Из расплавленной массы, точно отвечающей по своему составу данному химическому соединению, это последнее выделяется в чистом виде, обнаруживая при том особенности, характеризующие химически-индивидуальное вещество, а именно: постоянную точку плавления и кристаллизации. Отсюда следует, что появление химических соединений между компонентами смеси должно вызвать деление диаграммы плавкости на две или большее число частей, каждая из которых имеет сама по себе характер рис. 5. Рис. 10 поясняет сказанное.

Пусть компоненты А и В образуют два определенных химических соединения AB_1 и AB_2 . Очевидно, что эти последние будут обладать

постоянными температурами плавления T_{AB_1} и T_{AB_2} , лежащими выше точек плавления соседних смесей. Если смесь содержит большее количество компонента А, чем то отвечает соединению, то этот излишек влияет как примесь к веществу AB_1 . Следовательно, между А и AB_1 получится эвтектика E_1 ; она получится также и в точке E_3 между AB_2 и В и, наконец, в точке E_2 , между AB_1 и AB_2 . Итак, если компоненты смеси образуют между собой химическое соединение, то это последнее обнаруживается на диаграмме плавкости существованием максимума, так как его кристаллизации протекает при постоянной температуре, лежащей выше, чем температуры начала затвердывания соседних смесей. Между двумя соединениями или между одним из компонентов и одним из соединений, образуются интервалы затвердывания, которые оканчиваются общей, отвечающей эвтектике, точкой остановки.

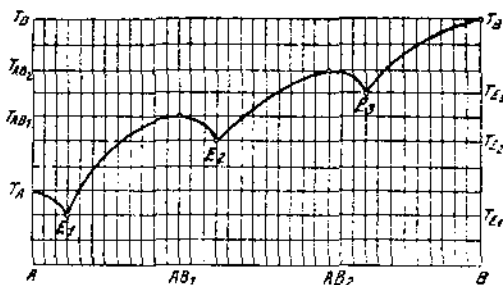


Рис. 10.

Отсюда следует, что диаграмма плавкости или, точнее, тот „термический анализ“, который эту диаграмму дает, может указать нам, образуются ли в сплаве определенные химические соединения и какие именно.

Далее, из этой диаграммы можно сделать выводы относительно тех температур, при которых начинают плавиться смеси исследованных веществ.

Примеры из химии стекла.

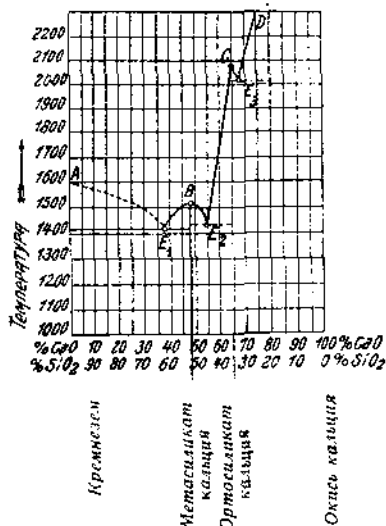


Рис. 11.

а) Система: оксид кальция — кремнезем. О сплавах известии кремнезема существует исследование ¹⁾, которое во всех отношениях может быть названо образцом работ такого рода и подобных которому до сих пор, к сожалению, известно лишь очень немного. Ознакомиться с результатами этого исследования лучше всего можно при помощи диаграммы, помещенной на рис. 11.

Прежде всего необходимо указать, что существуют лишь два химических соединения окиси кальция с кремнеземом, а именно: ортосиликат Ca_2SiO_4 (или $2 CaO \cdot SiO_2$) и метасиликат $CaSiO_3$ (или $CaO \cdot SiO_2$). Вследствие этого на кривой плавления получаются два максимума В и С и три эвтектики:

¹⁾ A. L. Day, E. T. Allen, E. S. Shepherd, W. P. Wite und F. E. Wright: Tschermarks Min. u. Petr. Mitteilungen, Bd. 26, 169 (1907 г.).

Окись кальция . . .	CaO	2572°
Эвтектика	$\text{CaO}/\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	2015°
Ортосиликат	Ca_2SiO_4	2082°
Эвтектика	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4/\text{CaSiO}_3$	1430°
Метасиликат	CaSiO_3	1512°
Эвтектика	$\text{CaSiO}_3/\text{SiO}_2$	1418°
Кремнезем	SiO_2	1600°

Естественно, что химию стекла интересует, главным образом, отрезок кривой AE_1 , так как это есть область чистых известково-кремнеземных стекол. Но здесь, как раз, и представляется особенно затруднительным получить точные данные, и при том, тем труднее, чем ближе мы подходим в составе стекла к чистому кремнезему, который своими особенностями затемняет все процессы. Точка плавления кремнезема определялась до сих пор различными авторами лежащей при очень различных температурах, при чем, в большинстве случаев, температура давалась слишком высокой. Причина этого лежит в том, что процесс плавления кварца протекает с беспримерной вялостью¹⁾; он происходит так медленно, что при нагревании опытной печи температура, обыкновенно, поднимается быстрее, чем идет плавление. А это приводит к перегреванию, которое, как мы видели, едва ли имеет место у других химически-однородных веществ. Измельчение облегчает плавление. Кроме того, надо отметить, что кварц переходит при более высоких температурах в тридимит, а при еще более высоких — в кристобалит (см. главу о полиморфизме стр. 32).

Каждая такая модификация обладает своей собственной точкой плавления: кварц плавится около 1600°, тридимит около 1670°, а кристобалит около 1700°. Действительно стабильной модификацией является кристобалит. Смеси, близкие по составу к чистому SiO_2 , не описаны исследователями. Достоверны, однако же, следующие точки

Процентное содержание CaO	30	32	35	40	45	48,0
Начало кристаллизации или полное расплавление . . .	—	—	—	1453	1500	1512
Конец кристаллизации или начало плавления	1420	1418	1418	1421	1413	1512

Конечная точка кристаллизации дает нам эвтектическую температуру; смеси, содержащие от 30 до 45% CaO , дают практически совпадающие значения этой последней. Эвтектическая линия простирается, по крайней мере, до концентраций CaO , лежащих около 30%, а, следовательно, вплоть до 30% CaO не образуется никакого нового соединения. Мыслимы были бы еще кальциевые силикаты, отвечающие формулам $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, и содержащие 31,7% и 23,7% CaO извести. Вышеуказанные результаты исключают возможность существования силиката с 31,7% CaO . Силикат же, содержащий 23,7% CaO , лежит так близко к наблюдаемым точкам, что его существование не могло бы ускользнуть от наблюдения. Микроскопическое исследование закристаллизовавшихся сплавов подтверждает это весьма важное для химии

¹⁾ Более подробно об этом смотри в отделе „Задержка плавления“.

стекла обстоятельство: в пределах от 0 до 48,2% CaO наблюдаются лишь оба конечных члена, т. е. кремнезем и метасиликат кальция, в виде устойчивых при этих температурах кристаллических форм: тридимита и псевдоластонита.

Как мы узнаем впоследствии, до недавнего времени предполагали, что лучшие технические стекла следует рассматривать, как трисиликаты, т. е. как силикаты формулы $\text{Me}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ или $\text{MeO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Из вышеприведенных исследований вытекает, что это предположение не соответствует действительности в отношении чистого известково-кремнеземного стекла. Скорее это последнее должно представлять собою исключительно смесь метасиликата кальция и кремнезема.

б) Система: Окись лития-кремнезем¹⁾.

Существуют три соединения: ортосиликат Li_2SiO_4 или $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, метасиликат Li_2SiO_3 или $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и дисиликат $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, и эвтектики, образованные смесями их между собой и с окисью лития. Дисиликат совершенно не обнаруживает максимума точки плавления, а дает лишь точку перехода, в которой он и плавится с разложением. Числовые данные находятся в нижеследующей таблице:

% SiO_2	Вещество	Температура начала кристаллизации.
0	Li_2O	?
50,1	Ортосиликат $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1256°
55	Эвтектика $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1022°
66,8	Метасиликат $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1202°
72,1	Эвтектика $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1027°
80,1	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	1032°

Все температуры значительно ниже, чем в ряду известь-кремнезем.

с) Система: Окись натрия-кремнезем²⁾.

Эта система имеет три химических соединения между обоими компонентами: 1. Ортосиликат ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), 2. Метасиликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) с точкой плавления 1088° и 3. Тетрасиликат ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) с точкой плавления 874°. Эвтектики между 2. и 3., а также между 3. и кварцем, плавятся при 840° и 793° *).

д) Система: Окись калия-кремнезем³⁾.

Эта система неизвестна целиком. Существуют: метасиликат с точкой плавления 966° и Тетрасиликат с точкой плавления 1041°.

Сравнение системы б), с), д) показывает, что температура плавления метасиликатов щелочных металлов понижается

¹⁾ Van. Klooster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 69, 135, (1911 г.) R. Rieke und R. Endell, Sprechsaal 43, 684 (1910); 44, 97 (1911 г.). Jäger und van Klooster, K. Akad. van Wetensch. Wisk. u. Natr. Afd., 22, 900 (1914 г.).

²⁾ Morey and Bowen, J. Phys. Chemistry 28, 1167 (1924 г.). указывают на образование твердых растворов между $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ до 70% мол. SiO_2 считая на окислы. Ред. перев.

³⁾ Гребенщиков и Кракау. (Журнал Прикладной физики), т. III. В. I. 1926 г.).

⁴⁾ Morey. Z. f. an. Chem. 86, 323, (1914 г.).

с возрастанием атомного веса металла. Кроме того бросаются в глаза чрезвычайно низкие температуры плавления эвтектик.

е) Система: Окись свинца-метасиликат свинца ¹⁾. При всей важности для свинцовых стекол системы окись свинца-кремнезем, до сих пор могли быть определены лишь данные для системы окись свинца-метасиликат свинца, так как способность данной системы к кристаллизации весьма незначительна.

Мол. % PbO	PbO—PbSiO ₃	Температура начала кристаллизации. ²⁾
100 *)	PbO	876°
66,6	Эвтектика (PbO—2PbO . SiO ₂)	717°
50	2PbO . SiO ₂ (ортосиликат)	740°
—	Эвтектика	690°
33,3	3PbO . 2SiO ₂	700°
—	Эвтектика	690°
0	Метасиликат PbO . SiO ₂	770°

ф) Система: Окись кальция—окись алюминия ³⁾ имеет необычайно много соединений:

% Al ₂ O ₃	CaO—Al ₂ O ₃	Температура начала кристаллизации.
0	CaO	2572°
—	Эвтектика отсутствует	
37,8	Трехкальциевый алюминат 3CaO . 3Al ₂ O ₃	1535° ± 5°
50	Эвтектика	1395°
52,2	Соединение 5CaO . 3Al ₂ O ₃	1455° ± 5°
53	Эвтектика	1400° ± 5°
64,6	Алюминат кальция CaO . Al ₂ O ₃	1600° ± 5°
66,5	Эвтектика	1590° ± 5°
75,2	Соединение 3CaO . 5Al ₂ O ₃	1720° ± 10°
76	Эвтектика	1700° ± 10°
100	Al ₂ O ₃	2050°

Следует обратить внимание на сильное понижение точек плавления смесей в сравнение с необычайно высоко плавящимися компонентами.

г) Система: Окись магния—окись алюминия ³⁾. Имеет только одно соединение, MgO . Al₂O₃, встречающееся в природе в виде шпинели.

¹⁾ Hilpert u. Nacken, Ber. d. deutschen Chem. Gesellsch. 43, 2565 (1910 г.).

²⁾ В оригинале неправильно даны соответств. % мол PbO; 0; 50; 33; 23; 20; 0. Ред. перев.

³⁾ Rankin, Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 223. (1915 г.).

⁴⁾ Rankin и Mervin, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 571. (1916 г.).

%, MgO	MgO - Al ₂ O ₃	Температура начала кристаллизации.
0	Al ₂ O ₃	2050°
8	Эвтектика	1925°
—	MgO . Al ₂ O ₃ (шпинель)	2135°
45	Эвтектика	2030°
100	MgO	2800°

h) Система: Окись алюминия-кремнезем ¹⁾. Имеет также только одно соединение, силлиманит Al₂O₃ · SiO₂.

%, Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ - SiO ₂	Температура начала кристаллизации.
0	Кристобалит SiO ₂	1655°
13	Эвтектика	1610°
62,9	Силлиманит Al ₂ O ₃ · SiO ₂	1816° ± 10°
64	Эвтектика	1810° ± 10°
100	Корунд Al ₂ O ₃	2050

Определение констант смесей, близких по составу к чистому кремнезему, также и здесь страдает от той необычайной медленности, с которой протекает процесс плавления. Кроме силлиманита, известного своей исключительной устойчивостью по отношению к действию химических реагентов, в природе встречаются еще два других соединения того же состава, отличающиеся от силлиманита лишь своей кристаллической формой:—это андалузит и кианит. Они неустойчивы при температурах выше 1300° и превращаются в силлиманит. Итак, последний, таким образом, является той формой, в которой соединение Al₂O₃ · SiO₂ всегда существует при названных температурах. Этот факт имеет очень большое значение и, прежде всего, в техническом отношении, ибо он показывает, что глинистое вещество Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O огнеупорных глин и образующееся из него, благодаря обезвоживанию, вещество Al₂O₃ · 2SiO₂, неустойчивы при высоких температурах обжига. И действительно, кристаллические агрегаты силлиманита были найдены в огнеупорных глинах, подвергавшихся нагреванию выше 1400° ²⁾.

Картина, которую представляет под микроскопом твердый фарфор, ³⁾ состоит из стеклообразного сплава, в котором, наряду с нерастворенными зернами кварца и пузырьками воздуха, располагается плотный войлок кристаллов силлиманита. В то время, как Меллор (Mellor) объясняет понижение качества огнеупорного материала, в том числе и стеклоплавильных горшков при многократном или продолжительном нагревании, увеличением количества силлиманита—

¹⁾ Rankin, Zeitschr. f. an. Chem., 52, 222, (1915 г.).

²⁾ Glasenapp. Tonindustrie-Zeitung, 1907 г., 1167, Mellor. Trans. Eng. Cer. Soc. VI 2 стр. 129; Tonind.-Z. 1908 г., 1127.

³⁾ Zöllner, Chem.-Ind. 1908 г., 212, Tonind.-Zt. 1908 г., 814.

Цёлльнер (Zöllner) полагает, что превосходные качества твердого фарфора и должны, как раз, быть приписаны усиленному образованию кристаллов силлиманита. Процесс образования силлиманита из глинистого вещества путем отщепления кремнезема происходил также и в природе, а именно, там, где горячая расплавленная магма прорывалась сквозь глинистую породу. Так напр., в находящихся в соприкосновении с гранитом глинистых сланцах мы находим прелестно разветвленные кристаллические агрегаты силлиманита, образовавшегося здесь из глинистого вещества; этим кристаллическим агрегатам данная горная порода и обязана своим названием „пятнистого сланца“ (Fruchtschiefer). Очевидно, что та расплавленная магма, из которой тысячи лет тому назад выкристаллизовался гранит, нагрела глинистый сланец, по крайней мере, до 1300° .

После исследований Боуэна и Грейга (Bowen and Greig)¹⁾ возникло сомнение, действительно ли является силлиманитом то единственное соединение между SiO_2 и Al_2O_3 , которое способно существовать при высокой температуре. Они считают это соединение весьма близким к силлиманиту по своим оптическим и кристаллографическим свойствам веществом состава $(3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$, которое они называют муллитом. Действительно, произведенные Цёлльнером и мною анализы кристаллов, выделенных из фарфора или шамотта, дали слишком высокое для силлиманита содержание глинозема. Поэтому все то, что до сих пор обозначалось термином силлиманит, следовало бы считать муллитом.

и) Система: Окись магния—окись кальция²⁾. Никакого соединения здесь не существует, а имеется только эвтектика.

% MgO	$\text{MgO}-\text{CaO}$	Температура начала кристаллизации.
0	CaO	2572°
33	Эвтектика	2300°
100	MgO	2800°

к) Различные системы. Имеются еще данные для некоторых других систем, представляющих интерес для химии стекла.

Метаборат натрия—метаборат лития³⁾.

% LiBO_2	$\text{NaBO}_2-\text{LiBO}_2$	Температура начала кристаллизации.
0	Метаборат натрия NaBO_2	996°
50	Эвтектика	648°
100	Метаборат лития LiBO_2	813°

Метаборат натрия—метафосфат натрия⁴⁾.

¹⁾ J. Amer. Cer. Soc. 7, 238 (1924 г.), Ber. d. d. Keram. Ges. 5, 14 (1924 г.).

²⁾ Rankin u. Mervin. l. c., стр. 571.

³⁾ van Klooster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 69, 122 (1911 г.).

⁴⁾ van Klooster, l. c. стр. 122.

Вследствие стеклообразного характера затвердевания, установить здесь кривую этого процесса на многих ее участках невозможно.

$\% \text{ NaPO}_3$	$\text{NaBO}_2\text{---NaPO}_3$	Температура начала кристаллизации.
0	Метаборат натрия NaBO_2	610°
—	Эвтектика	—
61	Двойное соединение $\text{NaBO}_2 \cdot \text{NaPO}_3?$	800°
—	Эвтектика	—
100	Метафосфат натрия NaPO_3	966°

Метаборат калия—метафосфат калия ¹⁾

$\% \text{ KPO}_3$	$\text{KBO}_2\text{---KPO}_3$	Температура начала кристаллизации.
0	Метаборат калия KBO_2	947°
30	Эвтектика	770°
—	Двойное соединение $\text{KBO}_2 \cdot \text{KPO}_3$	885°
90	Эвтектика	681°
100	Метафосфат калия KPO_3	810°

Метасиликат кальция—фтористый кальций ²⁾

$\% \text{ CaF}_2$	$\text{CaSiO}_3\text{---CaF}_2$	Температура начала кристаллизации.
0	CaSiO_3	1512°
38,2	Эвтектика	1128°
100	CaF_2	1378°

Метасиликат кальция—хлористый кальций ²⁾.

	$\text{CaSiO}_3\text{---CaCl}_2$	Температура начала кристаллизации.
	CaSiO_3	1512°
	Эвтектика ($99\%_{10}$ молек. CaCl_2)	766°
	CaCl_2	782°

¹⁾ van Klooster, l. c., стр. 132.

²⁾ В. Karandéef, Zeitschr. f. anorg. Chem. 68, 188, (1910 г.).

5. Системы из двух компонентов, дающие при кристаллизации твердые растворы. „Смешанные кристаллы“.

В предыдущем отделе мы познакомились с системами, при затвердевании которых выделяющаяся составная часть кристаллизуется в совершенно чистом виде. У смесей, представляющих интерес для химии стекла, такое поведение отнюдь не является преобладающим. Не меньшее, по крайней мере, значение имеют здесь те случаи, когда выделяющееся вещество представляет собою твердый раствор обоих компонентов, т.-е. „смешанный кристалл“¹⁾. Выделяющийся смешанный кристалл, обыкновенно, имеет другой состав, нежели жидкий раствор. Поэтому, нам необходимы две кривые на диаграмме плавкости, одна из которых показывала бы температуру, при которой начинает затвердевать жидкий сплав данного состава; эту кривую мы называем „кривую начала затвердевания“ (кривая *liquidus'a*). На рисунках этого отдела она изображена сплошной линией. Вторая кривая показывает состав выделяющихся при данной температуре смешанных кристаллов, а также температуру, при которой начинается плавление смеси данного определенного состава; это—„кривая начала плавления“ (кривая *solidus'a*); на рисунках она изображена пунктиром.

Как уже было указано на стр. 12, мы должны различать два случая, а именно случай, когда оба компонента неограниченно растворимы друг в друге в твердом состоянии, и случай, когда наблюдается ограниченная взаимная растворимость.

а) Оба компонента образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов. Здесь мы опять-таки должны различать три типа, охарактеризованные на рис. 12. Простейший случай мы имеем, когда температуры начала затвердевания всех возможных смесей лежат между температурами кристаллизации чистых компонентов (I на рис. 12). Но кривая начала затвердевания может проходить также и через минимум (II на рис. 12) или обладать максимумом (III на рис. 12). Во всех трех случаях обе кривые имеют одно и то же значение. Рассмотрим теперь его более подробно для случая I.

Возьмем смесь, состав которой выражается на диаграмме точкой *x*, и которая, следовательно, содержит 33% А и 67% В. Положим, что эта смесь нацело расплавлена: при понижении температуры мы будем двигаться по вертикали *ab*. В точке *a* мы встречаем кривую начала затвердевания; это значит, что при соответствующей температуре T_1 начинается кристаллизация сплава. Однако, состав выделяющихся кристаллов твердого раствора уже не определяется составом, соответствующим точке *x*: его дает нам изображенная на рисунке пунктиром кривая начала плавления, на которой мы и отыскиваем точку *c*, соответствующую температуре T_1 . Этой точке *c*, лежащей на кривой начала плавления, отвечает твердый раствор состава $\bar{C}$, в данном случае 5% А и 95% В; таким образом, он много богаче составной частью В, чем жидкий сплав.

¹⁾ См. стр. 11.

Поэтому последний будет по мере хода кристаллизации обогащаться составляющей А и беднеть в отношении компонента В; его состав будет изменяться по кривой ad . Состав же одновременно выделяющихся смешанных кристаллов будет определяться ходом кривой cb . Когда мы дойдем до точек d и b , т.-е. до температуры T_2 , вся смесь будет затвердевшей. При нагревании же последней, она начинает плавиться при температуре T_2 , при чем в жидкое состояние прежде всего переходит смесь D (80% А) соответствующая точке d . При постепенном повышении температуры состав жидкого сплава изменяется по кривой da , до тех пор, пока при температуре T_1 не расплавятся последние следы имеющей состав С твердой фазы, образуя жидкий сплав состава x .

Характерным для этих систем является, таким образом, непрерывное изменение состава как жидкой, так и твердой фаз. Вследствие этого мы не получаем на кривых охлаждения и нагревания (стр. 4 и 5) никакой остановки, а только излом кривой, отражающий замедление в охлаждении или нагревании; кривая будет подобна кривой a_1d_1e на рис. 6 (стр. 14). Выражающий замедление участок d_1e кривой будет тем больше, чем сильнее отличается состав выделенных смешанных кристаллов от состава жидкой фазы. Когда это различие становится незначительным, излом d_1e приближается к горизонтали и делается похожим на остановку; когда же состав смешанных кристаллов идентичен с составом жидкого сплава, мы получаем совершенно такую же остановку, какая наблюдается у химически однородного вещества и у „эвтектики“. Как уже сказано, в случае I, такой остановки получиться не может; в случаях II и III она может иметь место, а именно для смесей такого состава, при котором кривая начала затвердевания имеет минимум или максимум, но только для этих смесей (в противоположность стр. 13—15).

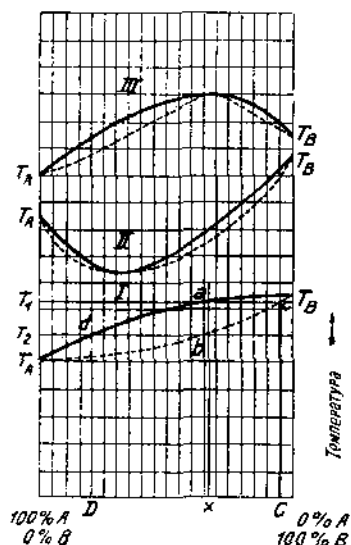


Рис. 12.

Случай I известен на примерах, представляющих интерес для химии стекла, а именно, у сплавов полевых шпатов, анортита и альбита, у которых, по исследованию Дая и Эллена (Day and Allen), точки плавления смесей лежат на непрерывной линии, соединяющей точки плавления составных частей (см. стр. 46). Самые точки плавления приведены в гл. II, трактующей о сырых материалах, в разделе, посвященном полевому шпату.

Дальнейшие **примеры из химии стекла**, касающиеся изоморфных смесей с минимумом точки плавления, находятся в нижеследующей таблице 2. Все эти системы относятся к кривым 2-го типа (рис. 12): они образуют непрерывный ряд смешанных кристаллов и имеют минимум точки плавления. К этим системам должны были бы примыкать по своему

характеру также системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSiO}_3$ и $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{K}_2\text{SiO}_3$; однако, их исследование не могло быть произведено вследствие ничтожной скорости кристаллизации данных сплавов.

Т а б л и ц а 2.

Минимумы точек плавления некоторых изоморфных смесей.

Компоненты сплавов и температуры их кристаллизации	Состав сплава с минимальной температурой кристаллизации	Температура минимума	Литература
1018° $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{SrSiO}_3$ 1529°	при 20 мол. % SrSiO_3	875°	Wallace Z. f. anorg. Chem. 63, 8 (1909 г.)
1018° $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ 1490°	" 30 " % BaSiO_3	905°	
1018° $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Li}_2\text{SiO}_3$ 1168°	" 48 " % Li_2SiO_3	786°	
1438° $\text{BaSiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ 1512°	—	ниже 1000°	—
1512° $\text{CaSiO}_3 - \text{MnSiO}_3$ 1218°	" 78 " % MnSiO_3	1184°	Ginsberg Z. f. anorg. Ch. 61, 122 (1909 г.)
1040° $\text{Na}_4\text{SiO}_4 - \text{K}_4\text{SiO}_4$ 913°	" 50 вес % K_4SiO_4	743°	Thomas Metal, 7, 706 (1904 г.)
820° $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 860°	" 50 мол. % K_2CO_3	690°	Le Chatelier, Com. rend. 118 (1894 г.)
818° $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 770°	" 50 " % K_2CO_3	770°	Amadori, Atti R. Acad. Lin. 21 и 22 (1913 г.)
860° $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ 896°	" 45 " % K_2CO_3	690°	—
966° $\text{NaBO}_2 - \text{KBO}_2$ 947°	" 45 " % KBO_2	850°	v. Klooster, Z. f. anorg. Ch. 69, 122 (1911 г.)

б) Компоненты обладают ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии (см. стр. 12). С особенностями относящихся сюда систем мы можем познакомиться на примере системы: силикат лития—силикат кальция, $\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$, диаграмма плавкости которой изображена на рис. 13. Система эта дает разрыв в образовании твердых растворов, лежащий между 23% и 84% CaSiO_3 ; следовательно, здесь невозможны смешанные кристаллы, содержащие больше 23% и меньше 84% CaSiO_3 . Для сплавов, которые имеют состав, лежащий вне этого перерыва, действительны те же самые соотношения, которые мы рассмотрели в пункте а). Если мы, напр., возьмем расплавленный сплав, содержащий больше 84% CaSiO_3 , то при его охлаждении будут выпадать кристаллы твердого раствора, состав которых будет постепенно изменяться, пока мы, двигаясь по вертикали, проходящей через состав первоначального сплава, не встретим изображенную пунктиром кривую начала плавления. При этой температуре весь сплав является закристаллизовавшимся. Положим теперь, что у нас имеется сплав, содержащий меньше, чем 84% CaSiO_3 . Вызванное охлаждением выделение твердой фазы приводит здесь к такой концентрации остающегося жидким

сплава, при которой состав смешанного кристалла как раз соответствует составу предельного раствора. Каков бы ни был состав жидкой фазы, дальнейшее понижение содержания CaSiO_3 в выпадающем веществе невозможно: отныне последнее все время будет иметь постоянный состав. Совершенно то же самое имеет место для сплавов, содержащих больше чем 23% CaSiO_3 . Вследствие этого мы получаем эвтектику, состоящую однако, здесь не из чистых кристаллов, а из кристаллов обоих твердых растворов предельного состава; ее количество зависит от состава взятого сплава. Если исходный сплав имеет состав эвтектики, содержащей в данном случае 50% CaSiO_3 , то он целиком закристаллизовывается при постоянной температуре. Количество эвтектики выражено на рисунке посредством треугольника, расположенного под эвтектической линией (последняя образует его основание). Для предельных твердых растворов, содержащих 23% и 84% CaSiO_3 , количество эвтектики равно нулю (углы треугольника), а при 50% CaSiO_3 оно наибольшее (вершина треугольника).

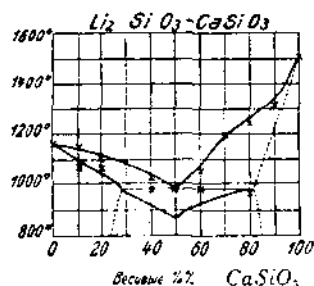


Рис. 13.

Совершенно аналогичны соотношения, наблюдающиеся у след. двойных систем: метасиликат лития—метасиликат магния, метасиликат лития—метасиликат бария, метасиликат лития—метасиликат стронция. Относящиеся к ним данные ¹⁾ вместе с данными о только что рассмотренной двойной системе, помещены в нижеследующей таблице 3:

Т а б л и ц а 3.

	Перерыв в растворимости	Состав эвтектики		Температура кристаллизации эвтектики
		Весов. %	Мол. %	
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$	25—84% CaSiO_3	50 CaSiO_3	43,7 CaSiO_3	979°
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{MgSiO}_3$	50—75% MgSiO_3	55 MgSiO_3	52,3 MgSiO_3	885°
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{BaSiO}_3$	35—92% BaSiO_3	78 BaSiO_3	60,2 BaSiO_3	880°
$\text{Li}_2\text{SiO}_3 - \text{SrSiO}_3$	22—92% SrSiO_3	60 SrSiO_3	45,3 SrSiO_3	1100

Сюда примыкает система, имеющая особенное значение для химии стекла, а именно, двойная система: метасиликат натрия — метасиликат кальция ²⁾. Система эта является совершенно своеобразной. Ее диаграмма плавкости изображена на рис. 14. Она имеет максимум при составе, отвечающем формуле $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3$, из чего можно заключить о существовании этого соединения и, потому, представить себе диаграмму разделенной на две части: с одной стороны для смесей этого соединения с Na_2SiO_3 , а с другой для смесей его с CaSiO_3 . Первая часть характеризуется непрерывным рядом твердых растворов с минимумом, лежащим при 20% CaSiO_3 (точка плавления 932°); эта

¹⁾ Wallace, l. c.²⁾ l. c.

часть подобна диаграммам, даваемым системами, рассмотренными на стр. 25. Вторая часть характеризуется разрывом в образовании твердых растворов, лежащим между 70 и 80% CaSiO_3 ; кристаллизация эвтектики, содержащей 70% CaSiO_3 , происходит при 1130° . От 80 до 100% CaSiO_3 мы опять имеем ряд смешанных кристаллов. Заслуживает внимания то обстоятельство, что состав смешанных кристаллов, особенно в области от 0 до 70% CaSiO_3 , лишь немного отличается от состава сплава.

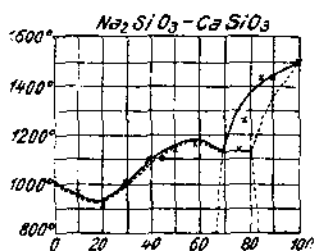


Рис. 14.

Т. к. наиболее употребительными являются как раз известково-натровые стекла, то рассматриваемая система представляется практически особенно интересной, хотя здесь и отсутствует избыток кремнезема, свойственный техническим стеклам. Наиболее часто употребляемое соотношение: 1 Na_2SiO_3 : 1 CaSiO_3 лежит в области от 0 до 70% CaSiO_3 , где имеется, как мы видим, непрерывный ряд смешанных кристаллов, состав которых не отличается заметно от состава сплава. Если бы этот результат можно было перенести на стекла, содержащие на 2 молекулы больше SiO_2 , то следовало бы сделать вывод, что при расстекловывании таких стекол образуются кристаллы, имеющие состав самого стекла.

Намечающееся по диаграмме плавкости соединение $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3\text{CaSiO}_3$ также могло бы иметь значение для устойчивости стекол. В связи с этим бросается в глаза, что наилучшие, анализированные Р. Вебером (R. Weber) оконные стекла (см. стр. 136 в 3-ей части этой главы) всегда содержали больше извести, чем натра, обыкновенно в отношении 1:0,6 до 1:0,9, тогда как указанное соединение дает соотношение 1:0,67.

С другой стороны бессознательно используется также и минимум температуры плавления, лежащий при 20% CaSiO_3 и соответствующий молекулярному отношению $1\text{CaO} : 4,2\text{Na}_2\text{O}$. Насколько позволяет выщелачиваемость, к этому отношению приближаются наши наиболее легкоплавкие стекла (стекла для прессования, обыкновенное белое полое стекло). По большей части эти стекла имеют в своем составе $1\text{CaO} : 3\text{Na}_2\text{O}$, или около того.

Этого обзора достаточно, для того, чтобы показать многообразие явлений, имеющих место при плавлении и затвердевании сплавов, не претендуя, разумеется, на исчерпывающее их изложение. Следует лишь упомянуть еще о таких сплавах, компоненты которых даже в жидком состоянии только отчасти растворяются друг в друге, вследствие чего такие сплавы склонны к образованию эмульсий и расслаиванию. Здесь следовало бы в особенности указать на объемистую работу Гюртлера (Gürtler)¹⁾ о растворах металлических окислов в борной кислоте, при чем обращает на себя внимание образование эмульсий сплавами окиси свинца и борной кислоты; это последнее обстоятельство объясняет наблюдавшееся Цшиммером (Zschimmer)²⁾ помутнение богатых борной кислотой свинцовых стекол. Сюда же относится и глушение стекол при помощи серно-кислой соли кальция, рассмотренное более подробно в третьей части этой главы.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 225 (1904 г.).

²⁾ Chem. Zeitg. 1901 г.; 730.

Данный обзор показывает также, как значительны пробелы в наших сведениях, особенно в отношении сплавов, образующих стекла. До настоящего времени удовлетворительно исследованы только системы, образованные лишь двумя компонентами, количества которых изменяются. Но в образовании стекол принимают участие три и более компонентов. Чтобы изучить те химические индивидуумы, которые существуют в стекле, и вообще, чтобы получить более точное представление о строении стекла, нужно дополнить рассмотренные двойные системы системами, состоящими из трех и четырех компонентов.

6. Системы из трех компонентов.

1. **Треугольные координаты.** Для единообразного изображения диаграмм плавкости тройных систем приходится вводить особую координатную систему, которую легко построить при помощи равностороннего треугольника. Сказанное наглядно поясняется вспомогательным рисунком 15.

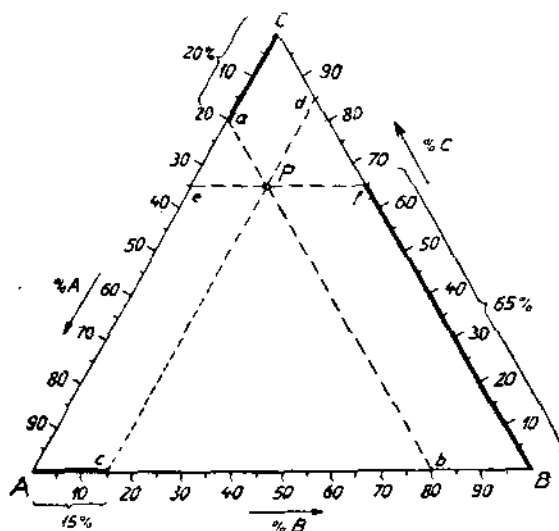


Рис. 15.

Пусть ABC есть равносторонний треугольник. Возьмем внутри этого треугольника некоторую точку P и проведем через нее три прямые, параллельные трем сторонам треугольника: $ab \parallel CB$, $cd \parallel AC$ и $ef \parallel AB$. Положение точки P внутри треугольника определяется уже двумя отрезками, напр., aP и fP . Тем самым дается и третий отрезок Pc , ибо сумма $aP + fP + cP$ всегда равна длине стороны тр-ка $AC = AB = BC$. Это вытекает из следующих соображений. fP равно $dP = aC$, ae равно aP , eP равно Ac . Однако, отрезки Ca , ae и eA образуют в сумме сторону CA . Подобным же образом в тройной системе складывается из трех компонентов весовая единица смеси; другими словами, если содержание компонентов выражено в процентах, сумма процентов всегда равна 100. Таким образом, разделив стороны упомянутого треугольника на 100 частей, мы можем графически выразить процентное содержание трех компонентов в смеси при помощи точки в треугольной системе координат. Отсчет

расстояний, а вместе с тем и процентного содержания компонентов, удобнее всего производить на сторонах треугольника, как то показано жирными линиями для точки Р. При этом вершины С, А и В треугольника отвечают 100%-му содержанию веществ С, А и В. Если положим, что С обозначает кремнезем, А—окись натрия и В—окись кальция, то точке Р будет соответствовать стекло, содержащее $Ca = 20\%$, Na_2O , $As = 15\%$, CaO и $Bf = 65\%$ SiO_2 . Само собой разумеется, что этот способ изображения может быть применен ко всем системам, состоящим

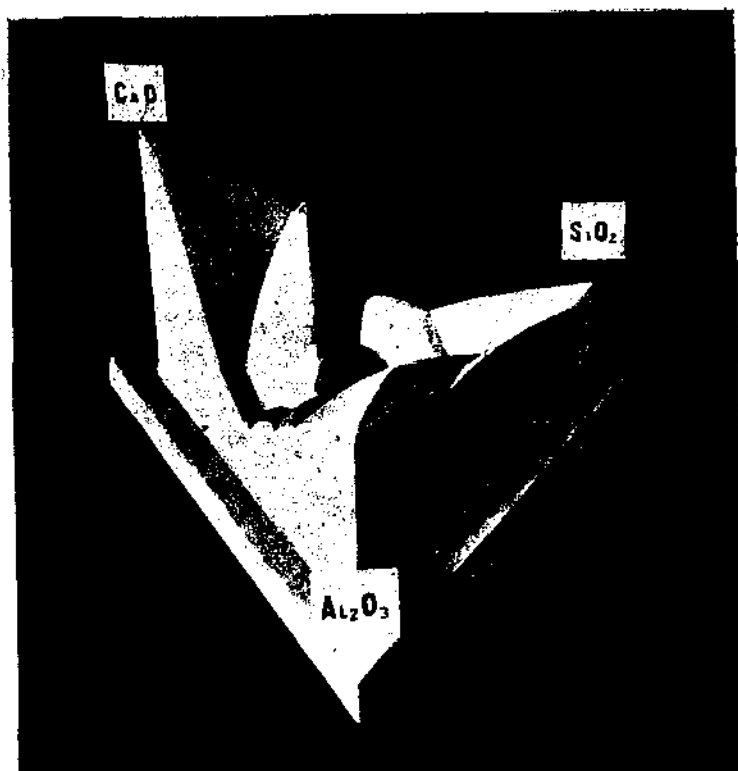
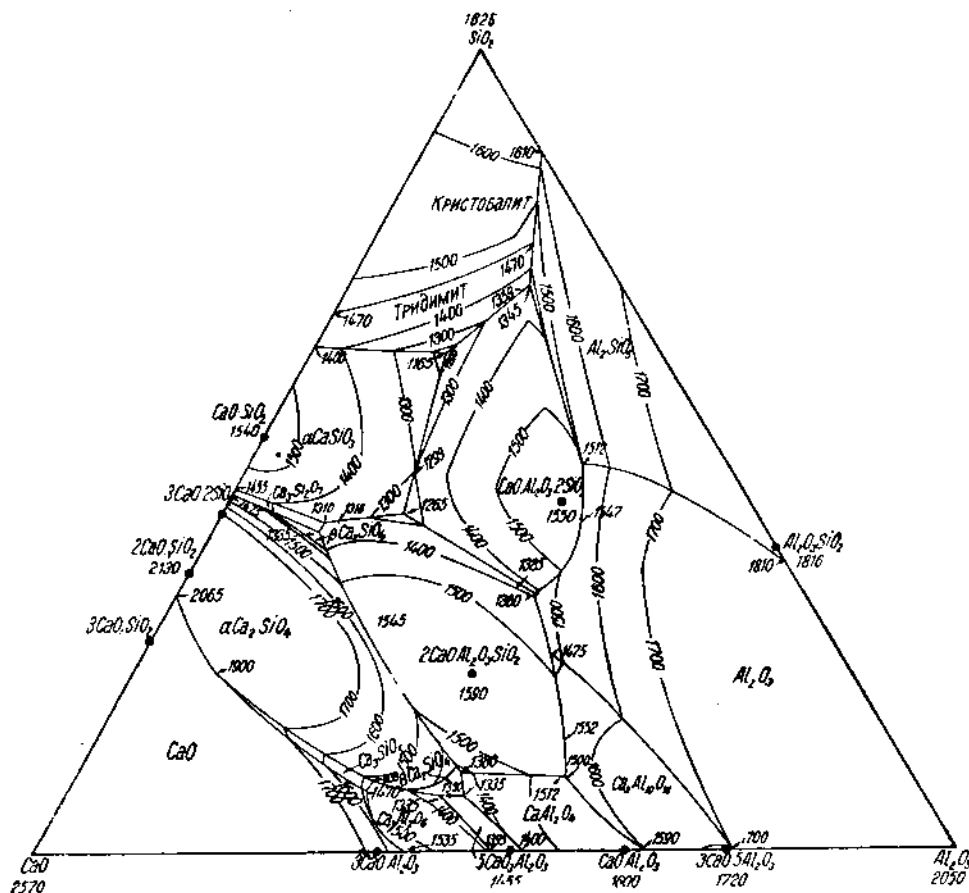


Рис. 16.

из трех компонентов. Чтобы отметить при его помощи какое-нибудь определенное свойство, в данном случае температуру плавления смеси, отвечающей точке Р, надо восстановить в этой точке перпендикуляр к плоскости треугольника и отложить на нем температуру плавления. Этим способом мы получаем поверхности, совершенно так же, как мы получаем линии в двойных системах. Пересечение частей поверхности друг с другом происходит по некоторым линиям. Там, где встречаются три таких линии пересечения, мы получаем точку, характеризующую тройную эвтектику. Само собой разумеется, что в тройной системе заключаются также и двойные системы, а именно: в плоскостях, проходящих через стороны треугольника перпендикулярно к его плоскости, находятся диаграммы систем, состоящих из двух компонентов, при чем третья по очереди исключается. Если между двумя компонентами сплава образуется химическое соединение, то можно выделить вторичную двойную систему, образованную этим соединением и третьим компонентом;

для этого надо провести разрез, перпендикулярный к площади треугольника и проходящий через точку соответствующей двойной системы и противолежащий ей угол. Этот разрез и будет искомой вторичной системой. Построение тройных систем на практике весьма облегчается выделением отдельных двойных систем такого рода. Чтобы получить общее представление о тройных системах, можно представить результаты в форме модели, подобной той, которая изображена на рис. 16 для системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Процесс плавления можно очень удобно обозреть, если соединить на модели линиями точки одинаковых температур плавления. При помощи прямоугольной проекции, эти линии могут быть непосредственно перенесены на плоскость треугольника в виде кривых, как это и сделано на рис. 17.



Тройные системы:

Л и т е р а т у р а :

$\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Wallace, <i>Zt. f. anorg. Chem.</i> 63, 33 (1909 г.).
$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Ballo, u Dittler, <i>Zt. f. anorg. Chem.</i> , 76, 766 (1912 г.).
$\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$	Doelter, <i>Mineralchemie.</i> I, 937.
$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$	Rankin u. Mervin, <i>Journ. Amer. chem. Soc.</i> 38, 568 (1916 г.).
$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	Rankin <i>Z. f. anorg. Chem.</i> 92, 213 (1915 г.).
	Jänescke, там же, 73, 200 (1911 г.); 89, 355 (1914 г.); 93, 217 (1915 г.).

Но все-таки из этих исследований уже и теперь может быть сделан не лишенный значения вывод, правда только в самой общей форме, а именно: прибавление третьего компонента к бинарной смеси вызывает понижение ее температуры плавления. Это становится особенно ясным при рассмотрении модели для сплавов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (рис. 16). Мы видим, как от предельной кривой, соединяющей точки плавления сплавов CaO и SiO_2 , идут, изгибаясь вниз, поверхности, образовавшиеся благодаря прибавлению Al_2O_3 , указывая, таким образом, на более низкие температуры плавления этих тройных систем.

От относительно низко-плавящихся эвтектик спускаются к центру модели (т.е. с увеличением содержания Al_2O_3) глубоко-врезанные, долинообразные эвтектические линии. Подобным же образом ведет себя CaO по отношению к сплавам Al_2O_3 и SiO_2 . На этом понижающем температуру плавления действии примесей и базируется возможность сплавлять в стекло в производственных печах такие сами по себе тугоплавкие вещества, как SiO_2 , Al_2O_3 и CaO . Рис. 17 дает численные значения точек плавления.

7. Полиморфизм и точка превращения.

При обсуждении явлений плавления, рассмотренных в предыдущих отделах, молчаливо принималось, что каждое из твердых соединений, участвующих в образовании гетерогенных систем, всегда образует кристаллы только одного рода, с определенными характеризующими данное соединение отношениями симметрии. У рассмотренных групп веществ это действительно имеет в большинстве случаев место. Однако же, существуют исключения, при которых одно и то же вещество с одним и тем же химическим составом, т.е. построенное из одинаковых молекул, является в различных кристаллических формах. Это явление, наблюдающееся как у элементов (напр., углерода, серы, кремния, железа и т. д.), так и у соединений, (напр. у льда, кремнезема, рутила, углекислого кальция и т. д.), называется полиморфизмом (аллотропией), а формы, в которых вещество при этом появляется, — полиморфными (аллотропическими) модификациями. Образование полиморфных модификаций можно уподобить появлению одного и того же вещества в различных агрегатных состояниях (газообразном, жидком, твердом).

Как различны упругости паров данного вещества в различных агрегатных состояниях, так различны и они у полиморфных модификаций. Вслед-

ствие этого, различные модификации одного и того же вещества не могут, вообще говоря, существовать друг подле друга: форма вещества, обладающая более высоким давлением пара, перешла бы путем испарения в вещество с более низкой упругостью паров. Они могут совместно существовать только в той точке состояния, где пересекаются кривые упругости паров обеих форм, т.-е., где давление пара у них одинаково. Температура,¹ при которой обе модификации могут существовать совместно, называется температурой превращения, или точкой превращения. Эта последняя имеет далеко идущее сходство с точкой плавления. Как здесь, так и там, изменение температуры влечет за собою переход одной модификации в другую. Необходимо однако же заметить, что это превращение протекает подчас очень медленно. Относительно точки плавления было указано (стр. 5), что перегревание вещества выше температуры его плавления в нормальных случаях невозможно. В противоположность этому, аллотропическая модификация прежде, чем превратиться в более устойчивую, может подчас долго сохраняться в таких температурных областях, в которых она, вообще говоря, неспособна к существованию. Такая способность очень сильно выражена как раз у модификаций кремнезема, который нас здесь особенно интересует.

Внутренняя энергия отдельных полиморфных модификаций в большинстве случаев заметно различна. Вследствие этого переход одной аллотропической модификации в другую связан с тепловым эффектом; этот последний называется „теплотой превращения“. При переходе модификации, устойчивой при более высокой температуре, назовем ее α , в устойчивую при более низкой температуре (β), на каждый моль вещества освобождается известное количество теплоты превращения; при обратном процессе, который вызывается нагреванием, то же самое количество теплоты будет вновь поглощено. Таким образом, мы имеем здесь полный параллелизм с „теплотой плавления“. Из сказанного ясно, что при достаточно быстром превращении, температура превращения также будет сказываться на температурно-временной кривой в виде остановки. (см. стр. 4).

Температура превращения ограничивает, таким образом, неизменность каждой модификации вещества. Отсюда вытекает представление о так называемой „области существования“ модификации, и форму вещества, способную существовать в этой области, мы называем „устойчивой“ (стабильной). Модификацию, которая находится, вследствие замедленного превращения, в такой области, где она является неустойчивой, мы называем „метастабильной“. Говоря по существу, область существования определяется, как температурой так и давлением; однако же влияния давления мы здесь касаться не будем.

Необходимо еще отметить, что полиморфизм присущ только твердому агрегатному состоянию; в жидком и газообразном состояниях никакого полиморфизма не существует. Несмотря на то, что упругость пара различных модификаций данного вещества различна, образуемый ими при испарении пар одинаков при одной и той же температуре у всех этих модификаций. Точно также, хотя растворимость различных форм раз-

лично, тем не менее, при их растворении в одном и том же растворителе, получаются идентичные растворы. Таким образом, стекла, которые с физической точки зрения являются жидкостью, не могут обладать полиморфизмом, а след. и точками превращения. Важно обратить внимание на это обстоятельство, так как в новейших работах утверждается, что такие точки превращения у стекол существуют.

Следует ясно представить себе, что при появлении точки превращения, молекулы, оставаясь сами неизменными, скачкообразно изменяют построенную из них кристаллическую форму, т.е. „пространственную решетку“. Кроме того, мы должны принять во внимание, что атомы одного рода могут соединяться в различные молекулы, при чем влияние температуры сказывается и здесь: молекулы одного рода могут при возрастании температуры заменяться молекулами другого рода и наоборот. Однако, процессы этого рода не протекают скачками: молекулы, исчезающие при данном процессе, могут существовать наряду с вновь образующимися в широкой температурной области. Таким образом, мы имеем здесь дело со своего рода „обратимой химической реакцией“. Поэтому, случайно наблюдавшиеся у стекла температурные эффекты, или изменчивая зависимость его физических свойств от температуры, должны рассматриваться не как „точки превращения“, а как явления, вызванные внутренними химическими реакциями, т.е. сдвигом равновесия между компонентами.

Однако же, полиморфизм, на самом деле, играет роль при расстекловывании, т.е., при переходе в кристаллическое состояние, а также при превращениях, происходящих в огнеупорных изделиях, шамотном товаре и силикатных кирпичах.

Мы ограничимся рассмотрением следующего примера полиморфизма.

Модификации кремнезема. Кремнезем образует три важные группы модификаций: кварц, тридимит и кристобалит. Группы кварца и кристобалита состоят из 2 модификаций (α и β), группа же тридимита из 3 (α , β и γ). Кроме этих модификаций встречается еще форма „халцедона“, положение которой в ряду других еще точно не определено.

1. **Кварц.** β -кварц¹⁾. Это — наиболее распространенная форма кремнезема, встречающаяся в природе в виде горного хрусталя и различных его видоизменений (дымчатый кварц, аметист и т. д.), в виде минерала кварцита и кварцевого песка; наиболее часто и в изобилии встречающаяся составная часть изверженных пород, кристаллических сланцев и песчаников, а также обычная примесь ко всякого рода глинам. Кристаллическая форма: тригонально-трапецоэдрическая. Удельный вес 2,65, твердость 7. Эта форма кремнезема, устойчивая при обыкновенной и умеренно-высоких температурах превращается при 575° в —

1) В способе обозначения модификаций при помощи букв α , β и γ существует некоторая путаница. Иногда модификации обозначаются этими буквами в соответствии с той последовательностью, в которой они следуют друг за другом при повышении температуры. Мы же, напротив, обозначаем в этой книге буквой α ту модификацию, которая возникает первой, если, исходя из жидкого сплава, понижать его температуру. Буквой β обозначается модификация, заступающая при более низкой температуре модификацию α , и т. д. Этот способ обозначения встречается и у минералогов и геологов в последнее время чаще.

2) α -кварц. Превращение совершается безо всяких задержек, внезапно, в момент прохождения температуры превращения. Вследствие этого α -кварца в природе не существует. Он образуется при нагревании β -кварца выше 575° и вновь превращается в него, когда температура падает ниже 575° . Кристаллическая форма: гексагонально-трапецеоэдрическая. Уд. вес на 2% меньше, чем у β -кварца, вследствие чего соответствующее расширение происходит при превращении $\beta \rightarrow \alpha$. Это последнее, будучи внезапным, ведет к растрескиванию кристаллов, вызывающему их помутнение. Оно же является причиной того, что кварц делается при прокаливании ломким. Это явление важно практически, потому что оно затрудняет получение прозрачного, свободного от пу-

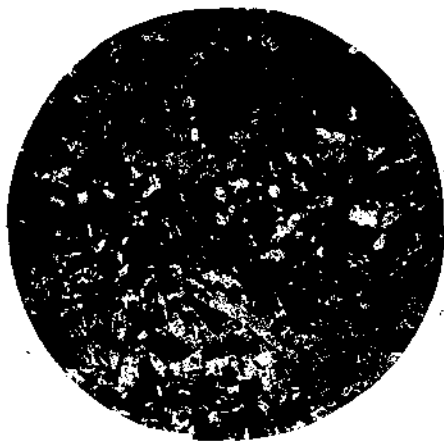


Рис. 18. Тридимит и кристобалит в сильно измененном кварцевом кирпиче из свода.

зырей, кварцевого стекла, но облегчает измельчение кварца и кварцитов, α -кварц устойчив вплоть до 870° , след., он стабилен между 575 и 870° . При 870° происходит превращение его в α -тридимит, но процесс этот протекает необычайно медленно, и наблюдать его в отсутствии плавней не удастся. Если нагреть кварц так быстро, чтобы не произошло его превращения в формы, устойчивые при более высоких температурах, то он плавится несколько выше 1600° , образуя в высшей степени вязкий сплав.

II. Тридимит. 1. α -тридимит не встречается в природе, так как он при низкой температуре превращается через β -форму в γ -тридимит. Он обладает уд. весом, лишь мало отличающимся от 2,27. При

1470° лежит его точка превращения в α -кристобалит, которое и происходит при надлежащих условиях. Однако, это превращение протекает очень медленно. Если быстро нагреть α -тридимит до температуры, выше 1670° так, чтобы не успело произойти превращение, то он плавится, образуя очень вязкий сплав. α -тридимит является весьма устойчивым также и в метастабильном состоянии, ниже 870° , т.е., точки превращения его в α -кварц: при охлаждении он продолжает существовать в форме тридимита. При 170° он превращается в—

2. β -тридимит, который является лишь переходной формой, с очень малой областью устойчивости. Этот последний уже при 117° переходит в—

3. γ -тридимит, устойчивый при обыкновенной температуре. Он находится в природе, в особенности в вулканических породах. На самом деле он принадлежит к ромбической системе, но представляется с виду гексагональным, так как образующиеся при превращении из α -тридимита орторомбические кристаллы заполняют прежнюю гексагональную форму. Эта „трояничная форма“ и дала минералу его название. В природе преобладает пластинчатая форма кристаллов, тогда как при искусственном получении (кварцевые кирпичи) образуются остроконечные двойниковые сростки (см. рис. 18 и 21 на стр. 35 и 40). Наблюдавшиеся иногда палочки представляют собою поперечные разрезы пластинок. Уд. вес 2,27. При нагревании γ -тридимита он ровно при 117° быстро переходит в β -тридимит, а при 163° —в α -тридимит.

III. Кристобалит. 1. α -кристобалит является устойчивой при температуре выше 1470° модификацией SiO_2 , сохраняющейся в метастабильном состоянии при охлаждении ниже 1470° вплоть до превращения в β -кристобалит. α -кристобалит представляет изотропным и не обладает двойным лучепреломлением. Уд. вес его близок к 2,30. Согласно определениям Витцеля (Wietzel)¹⁾ он плавится при 1694 ± 10 , т. е. почти точно при 1700 . Переохлажденный α -кристобалит претерпевает резко заметное превращение при некоторой температуре, лежащей между 275° и 220° . Наблюдаемая температура в каждом отдельном случае зависит от термической обработки, которой был подвергнут α -кристобалит. Повторное нагревание изменяет точку превращения, но она все-таки остается в пределах от 275° до 220° .

2. β -кристобалит. Будучи в природе метастабильной модификацией, встречается не часто. Наблюдается, как и тридимит, главным образом, в вулканических породах. Впервые найден в вулканической породе

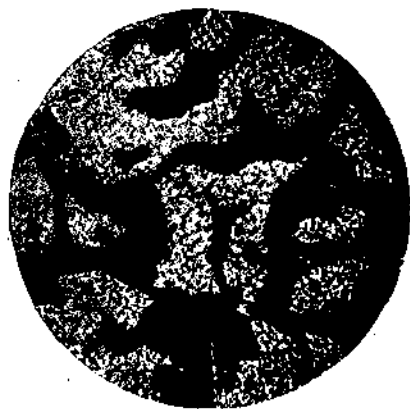


Рис. 19. Кристобалит со структурой наподобие мостовой из кварцевого кирпича. Средняя часть рис. 18 при более сильном увеличении.

Сан-Кристобалья в Мексике, откуда и происходит его название. Кристаллическая система — псевдо-кубическая; обладает слабым двойным лучепреломлением, еще более слабым, чем у γ -тридимита. Хорошо образованные природные кристаллы имеют форму октаэдра, однако же всегда с отчетливыми остатками форм роста. У искусственно приготовленных кристаллов эти последние получают в виде „скелетных форм“. Своеобразной формой является также и так называемая мостовидная („Pflasterstruktur“), — строение наподобие мостовой, наблюдающаяся в силикатных кирпичах (рис. 19). Уд. вес 2,32. О кристобалите, как продукте расстекловывания с характерными явлениями роста, стоящими, вероятно, в связи со структурой наподобие мостовой, см. стр. 60—61, а также рис. 40.

При нагревании β -кристобалит претерпевает резко выраженное превращение в α -кристобалит. Однако же, температура превращения зависит, как и в случае превращения $\alpha \rightarrow \beta$, от предварительного нагревания (длительность и температура его, повторение нагревания и т. д.). Для одного и того же препарата, превращение $\beta \rightarrow \alpha$ наступает при температуре градусов на 20—30 ниже, чем обратное превращение $\alpha \rightarrow \beta$. Для перехода $\beta \rightarrow \alpha$ температура превращения лежит в пределах от 198° до 240° . При умеренном предварительном нагревании, температуры превращения, вообще говоря, ниже, чем при сильном или продолжительном нагревании. Относительно теории этого непостоянства см. работу Феннера (Fenner)²⁾.

$\beta \rightarrow \alpha$ превращение кристобалита легко наблюдается в микроскопе с нагревательным столиком. В момент прохождения температуры превращения двойное лучепреломление исчезает, а при охлаждении оно вновь появляется при той же температуре. Рике и Эндель (Rieke u.

¹⁾ Wietzel. Zt. f. anorg. Chem. 116, 1 (1921 г.).

²⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 85, 133 (1914 г.).

Endell) ¹⁾ смогли доказать существование этого превращения также и по изменению объема; для их препарата температура превращения оказалась лежащей при 230°.

IV. Кварцевое стекло. Две модификации SiO_2 , именно: α -кварц и α -тридимит, если только удастся сплавить их без превращения в α -кристобалит, дают, как и этот последний, сплав двуокиси кремния. Этот сплав чрезвычайно вязок. В соответствии с вероятными точками плавления трех названных модификаций (для α -кварца 1600°, для α -тридимита 1670° и для α -кристобалита 1700°), вязкость при температуре плавления является максимальной у кварца. Однако, и при 1700° вязкость остается еще необыкновенно высокой, так что для изменения формы сплава нужно приложить значительные усилия, и лишь при гораздо более высокой температуре наступает „текучесть“. Отсюда следует, что точки плавления, установленные при помощи кварцевых кеглей Зегера, лежат значительно выше 1700°. В большинстве случаев находят, что $\text{SK } 35-36 = 1770-1790^\circ$. Жидкий сплав может быть очень сильно переохлажден; он может затвердеть без выделения кристаллов, образуя так называемое „кварцевое стекло“. При нагревании до температуры выше 1000° кварцевое стекло расстекловывается, выделяя α -кристобалит, который переходит в β -кристобалит при охлаждении ниже 275—220°. (См. выше). Так как при этом наступает заметное уменьшение объема, то расстекловывающаяся корка лопается и отслаивается. Этим объясняется тот факт, что защитные трубки для термоэлементов, сделанные из кварцевого стекла и долгое время нагревавшиеся при температуре выше 1000°, делаются ломкими при охлаждении до обыкновенной температуры. Если же не охлаждать их ниже 300°, то они остаются прочными.

Итак, система SiO_2 обнаруживает целый ряд модификаций. Они сопоставлены в нижеследующей таблице 4, вместе с их свойствами и температурами превращения.

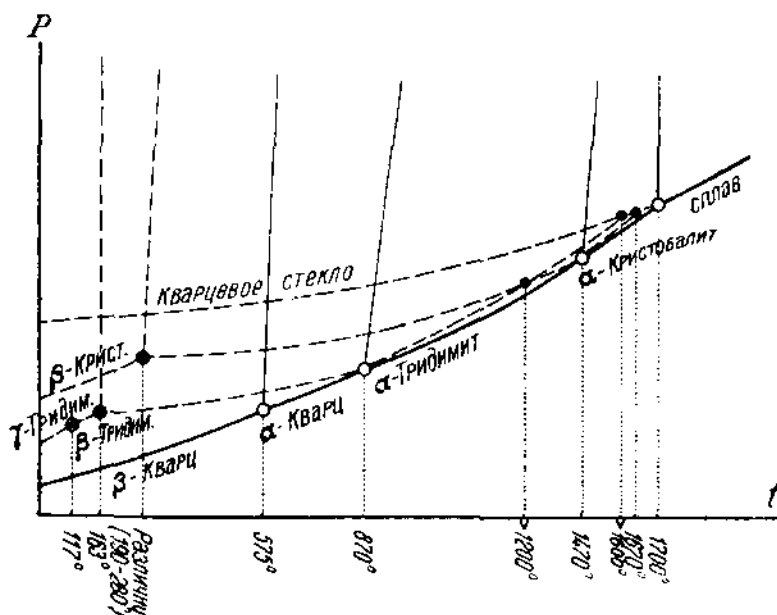
Т а б л и ц а 4.

Обзор модификаций кремнезема

Модификация	Кристаллическая система	Плотность	Устойчивость при атмосферном давлении	Переход из одного состояния в другое
Кварц β	Тригональная	2,65	до 575°	—
„ α	Гексагональная	2,60	от 575° до 870°	—
Тридимит α	Псевдо-гексагональная	?	от 870° до 1480°, способен к переохлаждению	—
„ β	?	?	—	Выше 163° в α -тридимит, ниже 117° в γ -тридимит
„ γ	Орторомбическая	2,27	—	выше 117° в β -тридимит.

¹⁾ Rieke u. Endell. Silikat-Ztschr. 1, 6 (1913 г.).

Модификация	Кристаллическая система.	Плотность	Устойчивость при атмосферном давлении	Переход из одного состояния в другое.
Кристаллит α	Изотропен (без двойного лучепреломления)	—	1470—1700° (?), способен к переохлаждению. Точка плавления при 1700°	Ниже 275° — 220° в β -кристаллит. Зависит от предыдущей термической обработки.
— β	Псевдокубическая, очень слабо двояко-преломляющая	2,32	—	Выше 198° — 240° в α -кристаллит. Зависит от термической обработки.
Жидкий сплав кремнезема (при переохлаждении — кварцевое стекло).	Изотропен, т. е. не имеет симметрии	SiO_2 — стекло 2,21	В виде жидкого сплава выше 1700°. Способен к сильному переохлаждению, при чем получается „кварцевое стекло“	Расстекловывание в кристаллит выше 1000°.

Рис. 20. Области существования различных модификаций SiO_2 .

Обзор областей устойчивости дается, кроме того, также и на рис. 20, составленным по данным Витцеля (Wietzel)¹⁾, который примыкает в существенном к Феннеру (Fenner). Так как упругости пара системы очень малы в области наблюдавшихся температур и, потому, недоступны измерению, то этот чертеж является чисто схематическим в отношении зависимости упругости пара от температуры; однако, он вполне объясняет наблюдаемые соотношения стабильности. Упругости паров стабильных фаз обозначены на нем сплошными линиями, а упругости паров модификаций, находящихся в метастабильном состоянии, — пунктирными. При всякой температуре менее устойчивой является та модификация, которая имеет более высокую упругость паров. Там, где пересекаются две кривые упругости паров, лежит точка превращения обеих модификаций.

Как уже неоднократно было отмечено, переходы от одной модификации к другой происходят быстро не всегда. В этом отношении мы должны различать два рода превращений. Взаимное превращение α , β и γ — модификаций: $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$, всегда удается гладко. При превращении же: кварц $\rightleftharpoons$ тридимит $\rightleftharpoons$ кристобалит, напротив того, постоянно наблюдается очень малая скорость реакции. Поэтому, эти превращения без применения ускорителей не могут быть реализованы в течение того времени, которое имеется в распоряжении при лабораторном наблюдении. В качестве таких ускорителей применяются растворители (щелочи, хлористые щелочи, вольфрамат натрия, окись титана и т. д.), но даже и в их присутствии часто образуются такие модификации, которые при данных условиях являются метастабильными.

При нагревании осажденной кремнекислоты и кварцевого стекла с вольфраматом натрия в течение многих часов по 800° — 850° , образуется не кварц, а сперва тридимит, который превращается в кварц лишь после очень долгого пребывания в этих условиях. При нагревании до 1300° — 1400° в отсутствии плавней аморфная форма дает лишь кристобалит, хотя в этой области устойчивым является тридимит. Лишь после прибавления растворителей, кристобалит превращается в тридимит. Таким образом, кварцевое стекло само по себе расстекловывается с образованием кристобалита. При нагревании без плавней до температур ниже 1470° , молотый кварц также дает кристобалит, а не тридимит, как того можно было бы ожидать.

Итак, само по себе кварцевое стекло расстекловывается в кристобалит. В соприкосновении же с плавнями, ниже 1470° получается тридимит, а выше этой температуры — кристобалит. Так как при техническом изготовлении стекол весьма редко имеют дело с температурой выше 1470° , то богатые кремнеземом стекла дают тридимит. Характер превращения у кварцевых кирпичей является спорным. Не подлежит сомнению, что наиболее устойчивой разновидностью, которую находят в использованных, т. е., подвергавшихся долгому нагреванию, кварцевых кирпичах, является тридимит (см. рис. 18). Таким образом, вполне правилен взгляд Ле-Шателье (Le Chatelier)²⁾, согласно которому образование тридимита в кварцевых кирпичах происходит через кристобалит. Можно ли, однако, на основании преобладания тридимита притти, как это делает Ле-Шателье, к заключению, что тридимит является устойчивой модификацией при температуре печи, — этот вопрос остается открытым. Весьма возможно, что, вследствие сильного падения температуры в сводовых камнях сталеплавильной печи, на небольшом расстоянии от внутренней поверхности господствуют температуры немногим ниже 1470° . При таких условиях, если они продол-

¹⁾ l. c.

²⁾ Le Chatelier, Kieselssäure und Silikate (Leipzig, 1920 г.), стр. 179, 440, 444.

жаются очень долго, здесь должен образоваться тридимит. Последний, раз он вырос в мощные экземпляры, не превращается уже более в кристобалит, вследствие незначительности находящегося налицо количества плавней. Образование же тридимита в кирпичах свода стеклоплавильной печи с ее более низкой температурой (максимум 1500°) является вполне понятным (см. рис. 18).

Превращение более крупных зерен кварца протекает чрезвычайно медленно. Так, в стенках стеклоплавильных горшков, выдержавших 20 плавов при прибл. 1450° , все еще находят кварц, хотя большая часть его и перешла в тридимит. Как медленно совершается превращение



Рис. 21.

кварца, показывают также попадающиеся в стекле кусочки кварца (крупный песок или частички сводовых камней): несмотря на многодневное пребывание в ванном сплаве, они превратились нацело в грубые острия тридимита лишь на периферии, где они находились в соприкосновении со стеклом, играющим роль ускорителя (рис. 21).

Сердцевина зерна стала изотропной, показывая таким образом, что и здесь превращение идет через кристобалит, совершенно неустойчивый при температуре сплава оконного стекла. Туманообразное помутнение сердцевины зерна указывает на присутствие зародышей триди-

мита. В переходной зоне блестят тонкие, перерезанные перпендикулярно к своей поверхности листочки тридимита, еще находящиеся в периоде роста.

Эти замечательные превращения находятся, разумеется, в тесной связи с распределением молекул и атомов в пространственной решетке кристалла. Необходимо принять, что в данном отношении между α и β -модификациями существуют меньшие различия, нежели между кварцем, тридимитом и кристобалитом. Новейшие исследования, произведенные с помощью Рентгеновых спектров, довольно хорошо выяснили тонкое строение кристаллов кварца; можно думать, что для тридимита и кристобалита важные результаты еще будут получены. Из-за отсутствия места мы не можем более подробно остановиться на этом предмете; укажем только на большое значение исследований в данной области¹⁾, уже давших нам важные выводы относительно существования атомов и их пространственной группировки в кристаллах, а в дальнейшем обещающих интересные сведения о таких вещах, которые лежат далеко за пределами видимого.

¹⁾ Rinne, Das feinbauliche Wesen der Materie (Berlin, Bornträger). Bragg Sir W. H. and W. Z. Bragg. X-Rays and Cristal Structure (London, G. Bell and Sons Ltd.) Относительно кварца: Beckenkamp. Ztschr. f. anorg. Chem. 110, 220 (1920 г.). W. H. Bragg, Proc Roy. Soc. A. 89, 575; Ztschr. f. anorg. Chem. 90, 270 (1915 г.). Sostan, Journ. Franklin Inst. 194, 741, (1922 г.).

II. Кристаллизация и стеклообразное затвердевание. Образование стекла и расстекловывание.

Мы видели в предыдущих главах, что при охлаждении расплавленных сплавов выделяются большею частью кристаллические тела. Лишь изредка, в особенности у богатых кремнеземом смесей, наблюдаются затруднения при кристаллизации сплавов. Таким образом, при переходе из жидкого состояния в твердое происходит, вообще говоря, распределение молекул по определенным направлениям, ведущее к выделению более или менее хорошо образованных кристаллов. Рассмотрение имеющих здесь место закономерностей ¹⁾ поможет нам лучше ознакомиться со стеклообразным состоянием.

1. Скорость кристаллизации.

Как и всякий процесс в природе, кристаллизация требует определенного времени для своего завершения. Хотя кристалл и растет постепенно во все стороны, однако тот прирост, который он получает в различных и определенных направлениях, является различным. Только таким образом можно объяснить себе возникновение многогранных форм, ибо одинаковая скорость роста по всем направлениям привела бы к образованию шара. Тем не менее, те отдельные скорости, с которыми увеличиваются различные грани кристалла, до сих пор не были определены. Тамманн (Tammann) со своими учениками успешно произвел измерение наибольшей из этих неизвестных скоростей, опережающей и покрывающей все остальные.

Расплавленное вещество охлаждают в U-образной трубке ниже температуры плавления, т.е. „переохлаждают“ его. Затем касаются кристаллом поверхности сплава, при чем тотчас же начинается его кристаллизация, распространяющаяся вглубь в виде большого числа параллельных нитей. Двигающиеся вперед концы нитей вскоре образуют перпендикулярную к оси трубки поверхность, и по перемещению этой поверхности можно наблюдать скорость кристаллизации. Эта последняя очень различна у различных веществ. Тамманн нашел для нее величины от 1 мм до 100 метров в минуту. Для веществ, близких к техническим стеклам не существует измерений скорости кристаллизации; для отдельных же образующих стекло веществ имеются лишь данные Киттеля (Kittel) ²⁾. Очень хорошо кристаллизующийся метасиликат натрия должен бы был, по моей оценке, иметь при 600° скорость кристаллизации, равную 100 мм в минуту.

На величину этой скорости влияют, однако, различные обстоятельства. В особенности сильно она зависит от степени испытанного веществом переохлаждения. При незначительных переохлаждениях скорость кристаллизации мала, так как образование кристаллов сопровождается освобождением теплоты

¹⁾ Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig (1903 г.); он же, Glasbildung und Entglasung. Ztschr. für Elektrochemie, 10, 532 (1904 г.).

²⁾ Kittel, Z. f. anorg. Chem., 77, 335 (1912 г.).

плавления; последняя повышает температуру среды и, таким образом, препятствует возникновению кристаллов. Увеличение переохлаждения облегчает отвод теплоты кристаллизации, благодаря чему последняя встречает меньше препятствий, и скорость ее возрастет.

Наконец, при некотором определенном переохлаждении, отвод тепла будет происходить так быстро, что температура плавления будет достигнута лишь в тонком слое, остающемся к концу кристаллизации. При этих условиях вещество обнаруживает присущую ему максимальную скорость кристаллизации, которая может быть сохранена без изменения и при еще большем переохлаждении. Таким образом, скорость кристаллизации первоначально оказывается независимой от температуры. Но если продолжать увеличивать переохлаждение, то скорость кристаллизации уменьшается. В конце концов, она становится столь малой, что практически никакой кристаллизации более не получается. Таким образом, если вещество имеет малую скорость кристаллизации, то соответствующим быстрым охлаждением его можно очень быстро провести через температурную область максимальной скорости кристаллизации к таким температурам, при которых никакой кристаллизации уже больше не происходит. При этих температурах вещество застывает, не претерпевая кристаллизации; оно остается аморфным, как жидкость. Оно отвердевает в стекло.

2. Склонность к самопроизвольной кристаллизации.

Скорость кристаллизации вещества показывает, как прогрессирует рост его кристаллической части, как быстро протекает вызванная тем или другим способом кристаллизация, т.-е. превращение переохлажденного сплава в кристаллическое состояние. При этом предполагается, что кристаллизация уже вызвана. Таким образом, для превращения в кристаллическое состояние фактором первостепенной важности является величина склонности вещества к самопроизвольной кристаллизации, или как называет это свойство Тамманн (Thamann) „способности спонтанной кристаллизации“. Мы не имеем непосредственной меры для способности кристаллизации, но мы можем все-таки распознавать ее по ее действию. Переход переохлажденной жидкости в кристаллическое состояние никогда не совершается одновременно во всей ее массе. Он начинается в отдельных ее точках, при чем образуется большее или меньшее число „кристаллических зародышей“, начиная с которых кристаллизация и распространяется сообразно своей скорости. Число этих кристаллических зародышей и характеризует спонтанную способность кристаллизации. Чем больше эта последняя, тем больше число кристаллических зародышей, находящихся в определенном количестве переохлажденного сплава. Спонтанная способность кристаллизации, также как и скорость кристаллизации, в сильной степени зависит от температуры. С возрастанием переохлаждения способность кристаллизации сильно увеличивается и вскоре достигает максимальной величины. При дальнейшем удалении от температуры плавления склонность к кристаллизации уменьшается и, наконец,

делается равной нулю. Очень важным является, однако, то обстоятельство, что скорость кристаллизации достигает своего максимума ближе к точке плавления, чем кристаллизационная способность. При более низких температурах, когда возникает наибольшее число кристаллических зародышей, скорость кристаллизации уже так мала, что необходимо продолжительное время для того, чтобы кристаллические зародыши выросли в видимые образования.

Из предыдущего вытекает, что вещество, характеризующееся малой кристаллизационной способностью и малой скоростью кристаллизации, легко может быть охлаждено до затвердевания без того, чтобы в нем произошло выделение кристаллов. Киттель (Kittel)¹⁾ произвел измерения скорости кристаллизации и кристаллизационной способности веществ, входящих в состав стекла (стеклообразователей). Шумова-Делеану и Диттлер (Schumov-Deleanu u. Dittler)²⁾ определили зависимость числа кристаллических зародышей от величины переохлаждения для ряда естественных силикатов. Максимум числа зародышей у богатых железом силикатов оказался при температуре на 50—80° ниже точки плавления, а у бедных железом на 100—180° ниже ее. Для собственно технических стекол таких исследований еще не произведено. Можно только сказать, что названные свойства выражены у стекол очень слабо и что, именно, на этом и основывается стеклообразный характер. Существуют и другие явления, с которыми кристаллизация находится, повидимому, в тесной связи и которые еще лучше объясняют затрудненную кристаллизацию стекол и веществ, входящих в их состав.

3. Вязкость.

С точки зрения молекулярной физики, явление кристаллизации состоит в том, что мельчайшие частички вещества распределяются по определенным направлениям на известных расстояниях друг от друга, образуя „пространственную решетку“. Это распределение будет осуществляться тем легче, чем легче молекулы будут перемещаться друг относительно друга, т.-е. чем меньше будет внутреннее трение, или, другими словами,—вязкость. Поэтому очень важно то обстоятельство, что как раз встречающиеся в стеклах соединения и отличаются особенной вязкостью. Вязкость кремнезема при температуре его плавления повидимому близка к вязкости твердого тела. Так Уоллейс (Wallace) нашел, что сплав из 100 частей метасиликата натрия и 20 частей кремнезема мог быть при 1000° вытянут вместе с тиглем из печи на мешалке. Некоторые измерения вязкости производил также К. Арндт (K. Arndt)³⁾. Его результаты изображены на диаграмме рис. 22. Из них видно, что между различными веществами существуют огромные различия в вязкости и что эта последняя сильно изменяется с температурой. При возрастании темпера-

¹⁾ Kittel, Ztschr. f. anorg. Chem., 77, 335 (1912 г.).

²⁾ Zentralbl. f. Min. 1911 г., 753.

³⁾ Ztschr. f. Elektrochemie. 13, 578 (1907 г.).

туры она первоначально очень быстро убывает, а затем ее изменение делается все меньшим и меньшим. Особенно бросается в глаза огромная вязкость исследованного стекла. Даже при 1350° она в 36000 раз больше вязкости воды при обыкновенной температуре. Таким образом груз, падающий в нагретом до 1350° сплаве стекла, прошел бы в течение 10 часов то же самое расстояние, которое он в комнатной воде делает в 1 сек.

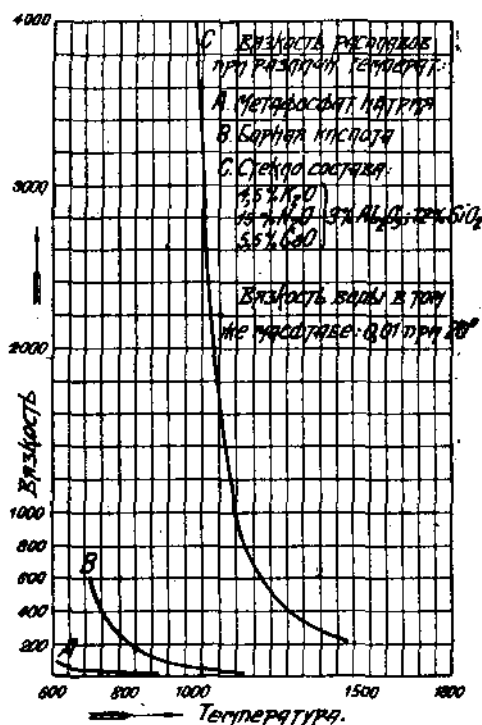


Рис. 22.

Диаграмма позволяет сделать еще и другой вывод, а именно, что соотношения между способностью к кристаллизации и вязкостью вовсе не так просты как это неоднократно принималось. Так, относительно текучий борный ангидрид вовсе не кристаллизуется, тогда как гораздо более вязкие стекла обнаруживают заметную склонность к кристаллизации. Правда, относительно стекол сходного состава можно сказать, что те из них, которые имеют большую вязкость, обнаруживают и меньшую склонность к кристаллизации. Но устанавливать, как это делается некоторыми, непосредственную связь между скоростью кристаллизации и вязкостью сплавов и рассматривать это соотношение, как вполне строго правильное, нельзя.

Нельзя потому, что растекловывание, т.е. образование видимых кристаллов, зависит от двух факторов, именно: от склонности вещества к кристаллизации, т.е. от силы, заставляющей молекулы

располагаться в пространственную решетку, и от вязкости, которая этой силе противодействует. Таким образом, склонность к кристаллизации и вязкость являются независимыми друг от друга. Вещества, вязкость которых одинакова, должны, тем не менее, обладать различными скоростями кристаллизации, если кристаллообразующие силы у них различны.

4. Задержка плавления.

В тесной связи с недостаточной кристаллизационной способностью стоит нижеследующее явление. Если не происходит ни притока ни отдачи тепла, то при температуре плавления сплав и кристалл находятся в равновесии, другими словами, остается неизменным отношение масс жидкой и твердой фаз. Это состояние равновесия можно представлять себе и таким образом, что за данный промежуток времени кристаллизуется столько же сплава, сколько плавится кристаллического вещества. Отсюда вытекает, что при температуре плавления скорости кристалли-

зации и плавления равны по величине, хотя и противоположны по знаку. Таким образом, по величине скорости одного из этих процессов можно судить о скорости другого.

Мы видели, что скорость кристаллизации имеет максимальную величину в том случае, когда вследствие достаточной отдачи тепла процесс кристаллизации может целиком происходить при температурах вблизи точки плавления, и эта последняя достигается лишь в самом его конце. При дальнейшем же охлаждении сплава скорость кристаллизации убывает. Таким образом, она возрастает с повышением температуры, достигая при точке плавления величины скорости плавления. Но эта последняя также должна увеличиваться с возрастанием температуры. Между тем, мы познакомились с почти не имеющим исключений законом, согласно которому твердое тело не может быть нагрето выше его температуры плавления без того, чтобы не расплавиться. Отсюда следует, что невозможно осуществить такое быстрое подведение теплоты, чтобы скорость этого процесса превысила скорость процесса плавления. Если бы, однако, удалось достичь перегрева твердого тела, то это показало бы, что данное тело обладает аномально малой скоростью плавления, а следовательно, также и минимальной скоростью кристаллизации. Но, на самом деле, существуют вещества, могущие быть нагретыми без плавления выше температуры плавления¹⁾. Это явление аналогично перегреванию жидкостей относительно температуры кипения. В соответствии с существующим для этого последнего явления термином „задержка кипения“ мы будем относительно перегретых кристаллов говорить о „задержке плавления“.

Казалось бы, что в согласии с вышеприведенным взглядом не должны существовать вещества, могущие быть нагретыми без плавления выше их температур плавления. Однако, изучение явлений плавления кремнезема и его производных заставляет приписать им это удивительное свойство.

Характеризующая постоянную точку плавления химически-индивидуальных веществ кривая нагревания с ее горизонтальным участком, на протяжении которого происходит при постоянной температуре плавление, здесь отсутствует (см. стр. 4). Кремнезем и его производные плавятся не резко: смотря по существующим условиям, плавление происходит на протяжении более или менее длинного температурного интервала.

Дэй и Эллен (Day and Allen)²⁾ произвели опыт, наглядно поясняющий сказанное. Они исследовали полевые шпаты: Анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и альбит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и целый ряд их смесей. Полученные авторами результаты ясно показывают влияние возрастающего, с увеличением содержания альбита, содержания кремнезема. На рис. 23 изображено, как протекает плавление при одинаковых условиях нагревания. Кривые сдвинуты параллельно самим себе таким образом, что у всех их точки начала плавления лежат на одинаковой высоте. Для сравнения приведена кривая плавления при одинаковых условиях серебра, взятого как пример вещества с постоянной температурой плавления. Уже анортит, содержание кремнезема в котором наименьшее, не дает постоянной точки плавления. При температурах начала плавления скорость

¹⁾ См. также Tammann. Zur Überhitzung von Kristallen, Ztschr. f. phys. Chem. 68, 257 (1910 г.).

²⁾ Z. f. phys. Chem. 54, 1 (1905 г.).

плавления так мала, что происходит лишь незначительное поглощение теплоты. Температура продолжает подниматься, и вместе с тем увеличивается скорость плавления. Вследствие этого поглощается все больше теплоты, возрастание температуры замедляется все более и более до тех пор, пока относительно малый нерасплавившийся еще остаток не обусловит вторичного уменьшения поглощения теплоты. Наконец, когда все уже расплавилось, вновь начинается нормальный подъем температуры печи. Эти кривые ясно показывают, насколько могут быть перегреты полевые шпаты, не плавясь при том целиком. Они подтверждают далее, что это отступление от нормального хода процесса непрерывно возрастает с увеличением содержания кремнезема. Кривая, соответствующая сплаву равных частей $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ уже крайне выпрямлена; количество поглощаемой при плавлении теплоты распределяется на такой большой температурный интервал, что происходит уже лишь незначительное отклонение от кривой нагревания, которую печь дает сама по себе. Если содержание кремнезема увеличивается еще больше, то требуется максимальная точность для того, чтобы вообще иметь возможность наблюдать замедление подъема температуры. Таким образом, мы приходим к заключению, что производные кремнезема обладают исключительно малой скоростью плавления.

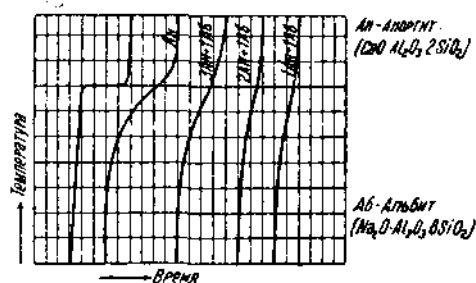


Рис. 23.

Выше мы сделали вывод, согласно которому величина скорости плавления могла бы служить указанием на величину скорости кристаллизации. Эта связь нас здесь особенно интересует. И действительно, произведенные опыты подтверждают этот параллелизм. Сплавы большинства полевых шпатов, кривые нагревания которых изображены на рис. 23, еще довольно хорошо кристаллизуются. Но уже кристаллизация сплава равных частей альбита и анортита

происходит с таким трудом, что для полного его затвердевания необходимы несколько дней. Эти затруднения непрерывно увеличиваются при дальнейшем возрастании содержания альбита, а вместе с ним и кремнезема. Чистый альбит сам по себе, так же как и соответствующий ему калиевый полевой шпат (ортоклаз), закристаллизовать не удалось.

Таким образом, у производных кремнезема является аномальным весь тот комплекс свойств, с которыми мы познакомились выше; скорость кристаллизации, способность к кристаллизации, скорость плавления и вязкость—все они обнаруживают отступления от нормы. Этот комплекс свойств делает возможным существование технического стекла и той операции, которая применяется для его получения, а именно охлаждения сплава безо всякой кристаллизации. Итак, стекло является чрезвычайно сильно переохлажденным сплавом, вязкость которого приобрела вследствие сильного охлаждения величину вязкости твердого тела. Короче говоря: **стекло есть неподвижная (не текучая) жидкость.**

Это выражение может показаться странным, но оно так точно характеризует состояние стекла, как не могло бы этого сделать никакое

пространное описание. Изучение природы нередко наталкивается на такие переходы и противоположности, которые уже более не охватываются понятиями, употребляемыми в обычной речи. Это обстоятельство не должно, однако, помешать нам характеризовать подобные своеобразные явления при помощи определений, хотя бы и звучащих внешне парадоксально. В предшествующих отделах мы познакомились с кристаллом, как с истинным представителем твердого состояния. Но новейшие исследования обнаружили существование также и „жидких кристаллов“; хотя эти последние и не обладают правильным распределением молекул по всем трем измерениям, тем не менее можно показать оптически, что их частицы расположены так же, как и в оптически-одноосных кристаллах.

Точно также мы имеем право называть стекло неподвижной жидкостью, так как оно отличается от первоначального сплава лишь своей до крайности увеличенной вязкостью, перешедшей в „неподвижность“ твердого тела. Но с другой стороны, следует также заметить, что, будучи „неподвижной жидкостью“, стекло существенно отличается от „твердого раствора“ (см. стр. 9), который имеет кристаллическое строение.

Такое понимание стекла позволяет далее заключить, что в нем содержатся те же самые химические соединения, которые имеются в сплаве. Как мы уже видели в первой части этой главы („Плавление и кристаллизация“), вещества, входящие в состав стекла (стеклообразователи), будучи расплавлены, смешиваются друг с другом, за немногими исключениями, неограниченно. Поэтому, мы только в редчайших случаях найдем в стекле одно единственное химическое соединение всех компонентов; по большей части мы будем иметь дело с раствором многих тел, лишь часть которых соединилась химически.

5. Поведение стекла при нагревании. Расстекловывание.

Развитое выше воззрение на природу стекла целиком подтверждается теми его свойствами, которые мы сейчас рассмотрим. Если стекло представляет собою сплав, ставший чрезвычайно вязким вследствие переохлаждения, то оно должно еще содержать в себе скрытую теплоту плавления. Поэтому при нагревании стекла не может быть никакого особого поглощения теплоты, и на кривой нагревания нельзя обнаружить никаких отклонений даже при тщательнейшем наблюдении. Нагретое тело, пока оно остается стеклом, вполне постепенно проходит все степени вязкости, превращаясь в более или менее подвижную жидкость. Каждый градус прироста температуры уменьшает вязкость, приближая тело к жидкому состоянию. В то время, как кристаллическое тело, даже если оно обнаруживает охарактеризованную выше задержку плавления, начинает плавиться при совершенно определенной температуре, у стекла не существует никакой сколько-нибудь ясно выраженной точки плавления. Здесь можно говорить только о „размягчении“, при чем остается не определенным, когда надо считать это размягчение наступившим. У стеклообразных тел заметное размягчение наблюдается гораздо ниже температуры плавления тех же тел в кристаллическом состоянии. Так, напр., кварцевое стекло заметно размягчается при 1400° , а при 1500° оно вполне гибко. Кристаллический же кварц плавится выше 1600° , при чем, смотря по скорости нагревания, температура плавления несколько меняется.

Впрочем, мы в состоянии обнаружить также и ту скрытую теплоту плавления, которая заключена еще в затвердевшем стекле. Это делается путем растворения в подходящей плавиковой кислоте. Можно себе представить, что растворенное в какой-нибудь жидкости тело, как бы само находится в жидком состоянии. Для перевода же тела в жидкое состояние необходимо затратить теплоту плавления. Растворение тела связано с поглощением или выделением определенного количества теплоты, так называемой „теплоты растворения“. Одно и то же тело в жидком и в твердом состоянии не может иметь одинаковую теплоту растворения, т. к. жидкость уже содержит в себе теплоту плавления. Таким образом, те количества теплоты, которые выделяются (или поглощаются) при растворении данного тела, находящегося в жидком и в твердом состояниях, должны различаться на теплоту плавления. А именно, жидкое тело (а следов., также и стеклообразное тело) должно, в соответствии с теплотой плавления, выделять при растворении больше теплоты, чем твердое кристаллическое тело.

Т а б л и ц а 5.

Названия веществ	Теплота растворения при растворении в плавиковой кислоте в гр.—калор. на гр.		
	Стекло	Кристал.	Разность
Метаборат лития LiBO_2	259	203	56
Метаборат магния $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$	719	599	120
Метаборат кальция $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$	211	161	50
Метаборат стронция $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$	175	141	34
Метасиликат натрия, Na_2SiO_3	486	457	29
Лейцит	533	507	26
Микроклин	600	517	83

Предыдущая таблица 5 ¹⁾ показывает, что при растворении веществ, находящихся в аморфном (стеклообразном) состоянии, всегда выделяется больше теплоты, чем при растворении веществ кристаллических. Этот факт вновь подтверждает то воззрение, согласно которому стекло является неподвижной (нелетучей) жидкостью.

Сказанное станет еще яснее, когда мы увидим, что почти все без исключения стекла, хотя и с трудом, могут быть закристаллизованы. Правда, мы нашли, что у образующих стекло веществ (или смесей веществ) чрезвычайно малы определяющие кристаллизацию факторы, а именно спонтанная способность кристаллизации и скорость кристаллизации. Но, если удерживать стеклообразное вещество в течение достаточно долгого времени при температуре максимальной способности кристаллизации, то, несмотря на малую ее величину, все-таки образуется некоторое, а при известных обстоятельствах и весьма большое, число кристаллических зародышей. Разумеется, они растут

¹⁾ Mulert, Z. f. anorg. Chem. 75, 198 (1912 г.).

так медленно, что развиться в заметные образования могут лишь в течение долгого времени. Но если в стекле, действительно, появляются кристаллы, то тем самым оно теряет свое характеристическое, так сказать унаследованное им от жидкого сплава, свойство полной однородности, гомогенности, аморфного состояния: оно „расстекловывается“.

Выше мы видели, что стекло еще содержит в себе теплоту плавления. Поэтому, при переходе стекла в истинно-твердое, кристаллическое состояние, эта теплота должна выделяться. И действительно, там, где „расстекловывание“ происходит относительно быстро, мы можем теплоту плавления обнаружить. Для этого мы пользуемся стеклами, состоящими из относительно легко кристаллизующихся веществ. Гюртлер (Gürtler)¹⁾ нашел, что особенно пригодными для данной цели являются: метасиликат натрия— Na_2SiO_3 , пироборат кобальта— $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$, метаборат окиси меди— CuB_2O_4 и тетраборат марганца— MnB_4O_7 . При помощи внезапного охлаждения, эти вещества могут быть получены в стеклообразной форме. При постепенном нагревании таких стекол мы дойдем вскоре до

температуры, при которой скорость кристаллизации имеет достаточно большую величину. Тогда начинается выделение кристаллов и вместе с тем освобождение скрытой теплоты плавления. Это последнее происходит так энергично, что отведение тепла за ним не поспевает, температура поднимается и тем вызывает дальнейшее ускорение процесса кристаллизации, которое в свою очередь ведет к ускорению подъема температуры.

Расстекловывание этих легко кристаллизующихся, технически непригодных стекол происходит, таким образом, совершенно внезапно, сопровождаясь развитием большого количества тепла. Это последнее обнаруживается в ясно заметном, а подчас и весьма сильном, накаливании массы. Если производить опыт в плоском, не слишком малом сосуде, то можно видеть (особенно хорошо в темноте), как расстекловывание, подобно светлячкам, пронизывает всю массу.

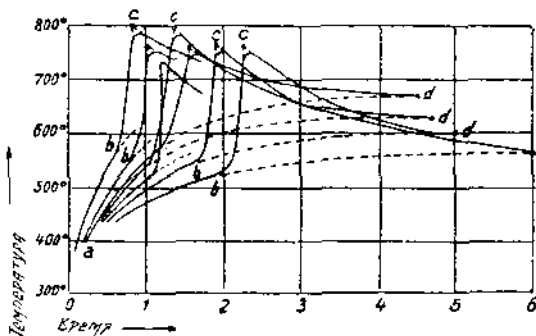


Рис. 24.

Мы получим наглядное представление об этом процессе, изобразив его графически, как это сделано на рис. 24 для метасиликата натрия. Кривые представляют изменение температуры с течением времени. При нагревании содержащего стекло тигля на бунзеновской горелке, подъем температуры будет происходить медленнее или скорее, и кривая будет положе или круче. При температуре *b* начинается кристаллизация, обнаруживающаяся по значительному выделению теплоты. Темпе-

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie, 40, 268 (1904 г.).

ратура мгновенно поднимается градусов на 200, и кривые устремляются на отрезке *bc* почти вертикально вверх. Расстекловывание быстро заканчивается, масса начинает охлаждаться, и температура постепенно понижается до величины, которой она бы достигла, если бы тигель нагревался одной только бунзеновской горелкой, без участия образующего тепло процесса. Кривая охлаждения встречает в точке *d* продолжение ветви *ab*. Таким образом, существование поля *bcd* обусловлено той теплотой, которую развил процесс расстекловывания.

Совершенно таким же способом Гюртлер изучил явление расстекловывания и у остальных трех боратов. Подъем температуры, влекущий за собой внезапное расстекловывание различных силикатов и боратов, имеет след. величину:

CuB_2O_4	245°	MnB_4O_7	160°
Na_2SiO_3	180°	$\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$	140°

Ценным вкладом в работу изучения процессов расстекловывания является также исследование кристаллизации расплавленной буре ¹⁾.

Благодаря своим вызванным требованиями технике свойствам, технические стекла столь ясно не обнаруживают вышеописанных явлений. Тем не менее, из упомянутых исследований с несомненностью вытекает, что они еще содержат в себе теплоту плавления и что, переходя в кристаллическое состояние, они могут ее отдавать. В этом заключается дальнейшее доказательство того, что стекла являются сильно переохлажденными и, вследствие этого, неподвижными жидкостями, в которых при охлаждении не произошло кристаллизации. Вместе с тем мы приобретаем также и естественное объяснение явления расстекловывания, которое казалось столь загадочным прежним поколениям. Расстекловывание является запоздавшей кристаллизацией переохлажденного сплава.

Таким образом, стекло, в сущности, находится в неестественном, вынужденном („лабильном“) состоянии, а естественным, „стабильным“ состоянием является состояние кристаллическое. Те препятствия, которые мешают техническим стеклам перейти в стабильное состояние, вообще говоря, так велики, что лабильное состояние на первый взгляд кажется здесь стабильным. Но, именно, имея в виду эту внешность, и следует подчеркнуть, что в состоянии равновесия находится не стекло, а кристаллическое тело. Этот вывод показывает также, что причины, обуславливающие аморфное состояние, имеют, главным образом, физическую природу, а потому стеклообразное затвердевание не связано тесно с совершенно определенным составом стекол.

6. Явления расстекловывания на практике.

В согласии со своим назначением, технически изготовленные стекла редко подвергаются расстекловыванию. Но при соответствующих условиях явления расстекловывания наступают и здесь, при чем их происхождение и природа находятся в полном согласии с до сих пор сказанным.

¹⁾ Day and Allen Ztschr. f. phys. Chemie, 54, 10 (1906 г.).

Если стекло обнаруживает выделение кристаллов уже при выработке или при вторичном разогревании, напр., на лампе ¹⁾ то очевидно, что мы имеем дело с плохим стеклом, обладающим слишком большой скоростью кристаллизации. В хорошем стекле не должно образовываться видимых кристаллов в течение относительно короткого времени выработки и охлаждения. Выполнение этого условия, при ддящемся неделями осторожном охлаждении оптических стекол и при искусственном старении стекол для других научных целей, является требованием, которому удовлетворяют лишь очень немногие стекла. Естественно, что на таком стекле трудно наблюдать расстекловывание. Все же, при определенных условиях, интересные кристаллические образования имеют место и у пригодных к употреблению стекол.

Чтобы понять это своеобразное поведение стекол, нам нужно вспомнить те процессы, которые происходят при кристаллизации сплавов. Мы знаем, что кристаллизация зависит от двух факторов: от скорости кристаллизации (см. стр. 41) и от спонтанной способности кристаллизации. Величина той и другой в свою очередь зависит от температуры. Эта зависимость лучше всего видна из чертежа Тамманна ²⁾ (см. рис. 25).

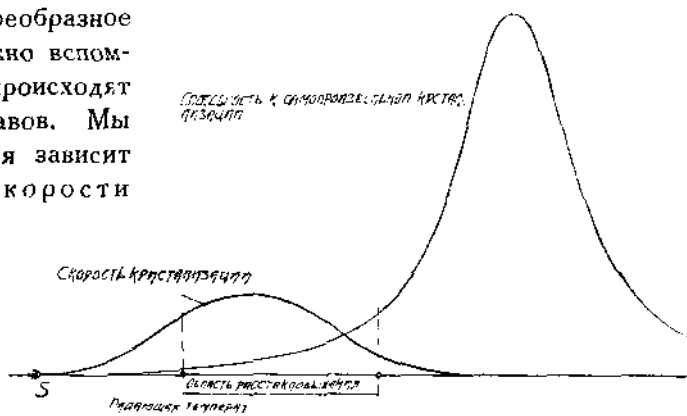


Рис. 25.

Точка S изображает точку плавления какого-нибудь кристаллического вещества. Скорость кристаллизации равна в ней нулю, и расстекловывание в этой точке невозможно. Поэтому ее иногда называют „верхней точкой расстекловывания“. При незначительном переохлаждении скорость кристаллизации сперва остается весьма малой; но по мере того, как, увеличивая переохлаждение, мы удаляемся от точки S, она все более и более возрастает. При некотором известном переохлаждении она достигает максимума, а затем вновь убывает. Подобный же ход в зависимости от температуры обнаруживает и самопроизвольная способность кристаллизации (тонкая линия). Но эта способность является еще ничтожной, когда скорость кристаллизации достигла уже заметной величины; а когда она доходит до своего максимума, то скорость кристаллизации уже вновь приближается к нулевой линии. Отсюда вытекает, что должны возникать различные виды расстекловывания, в зависимости от того, получается ли стекло очень медленным охлаждением жидкого

¹⁾ Шероховатость стекла, получающаяся иногда при обработке на лампе, не всегда представляет собою настоящее расстекловывание. К тому же, очень часто здесь дело идет о стекле, поглотившем воду. См. „Устойчивость и постоянство по отношению к химическим воздействиям“ (стр. 87 и дальше).

²⁾ Z. f. Elektrochemie 10, 532, (1904 г.).



Рис. 26.

сплава, или, будучи умеренно быстро охлаждено, оно вновь постепенно нагревается. В первом случае мы медленно проходим область наибольшей скорости кристаллизации, где число кристаллических зародышей ничтожно; согласно стр. 42, это число определяет величину кристаллизационной способности. Развивающиеся из этих немногих зародышей кристаллы растут относительно быстро. Во втором случае мы попадаем при возрастании температуры сперва в наиболее благоприятные условия для образования многих зародышей, начинающих расти только при более высокой тем-

пературе. Таким образом, получается множество густо расположенных кристалликов, которые при длительном нагревании до более высокой температуры совершенно прорастают друг друга. Оба явления на практике представлены совершенно отчетливо.

Первая группа явлений расстекловывания, т.-е., тот случай, когда сплав стекла охлаждается чрезвычайно медленно, наблюдается при логаске находящейся в полном ходу печи, при чем содержимое ванн или горшков подвергается очень медленному и постепенному охлаждению. При этом скорость кристаллизации ¹⁾ растет с увеличением переохлаждения. Явления расстекловывания этой группы наступают, кроме того, у стекол, нормально их не обнаруживающих, при долгом пребывании стекольного сплава при умеренно высокой температуре (воскресный отдых, забастовки). Как ни мала скорость кристал-

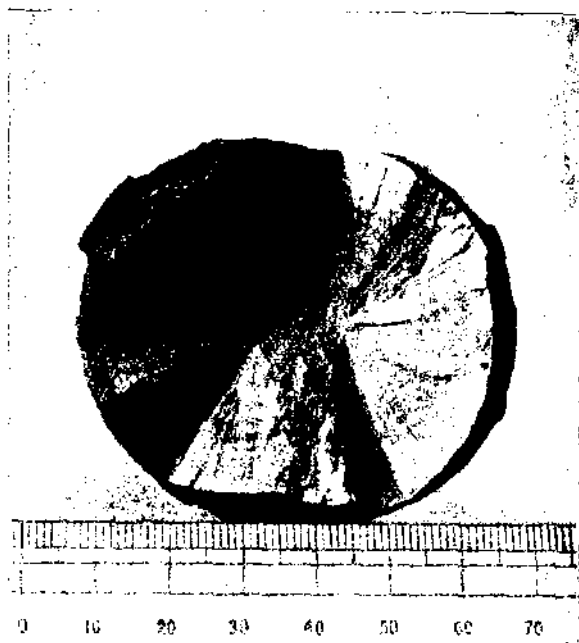


Рис. 27.

¹⁾ См. стр. 41.

лизации, все же те долгие периоды, в течение которых стекло находится при наиболее благоприятных для образования кристаллов температурах, являются достаточным поводом для их развития. Однако же, как мы это видели выше, температура максимальной скорости кристаллизации лежит выше, чем температура наибольшей спонтанной кристаллизационной способности ¹⁾. Если, таким образом, идти, как здесь, вполне постепенно от более высоких к более низким температурам, то число кристаллических зародышей, из которых могут вырасти видимые кристаллы, будет первоначально ничтожным; скорость же кристаллизации будет все-таки заметной.

Правда, при более низкой температуре могут образоваться новые кристаллические зародыши, но скорость кристаллизации здесь уже настолько мала, что они не могут расти и остаются невидимыми. Благодаря всему этому получается следующая картина: в отдельных, сравнительно немногих, участках стекла происходит



Рис. 28.

лучеобразная кристаллизация, распространяющаяся из какой-либо точки по всем направлениям. Она приводит к образованию шаров, состоящих из кристаллических агрегатов, имеющих лучисто-волокнистое строение. Эти, называемые „сферолитами“, шары вырастают до значительной величины. На рис. 26 и 27 изображен один такой сферолит из коллекции технических стекол Высшей Технической Школы в Ганновере. Его наибольший поперечник равен 6 см. На поверхности разлома видно его тонко-волокнистое, лучистое строение; это последнее, вместе с вызван-



Рис. 29

¹⁾ См. стр. 42.



Рис. 30.

шее количество группирующихся вокруг них кристаллических агрегатов. Но при этом каждый из последних имеет меньший объем. Сферолиты с поперечником в несколько миллиметров плотно лежат друг около друга, часто располагаясь в виде шнуров. Экземпляром, иллюстрирующим этого рода явление, я обязан г. Дралле (Dralle) в Гамельне (рис. 30).

В случаях еще большей склонности стекла к расстекловыванию, чрезвычайно увеличивается число кристаллических зародышей, в которых находят свое осуществление стремление молекул располагаться определенным образом. Благодаря этому все более и более маски-

ным марганцем розовым окрашиванием, придает разлому бархатистый матовый блеск. Встречаются также и еще большей величины сферолиты, найденные в бутылочном стекле. Чаще всего, однако, образуются экземпляры с поперечником в 1—2 см. Такие сферолиты изображены на рис. 28 и 29; они также принадлежат к названной коллекции.

Необходимой предпосылкой для образования такого рода продуктов расстекловывания все же является незначительная склонность к кристаллизации. Но, понятно, встречаются и такие случаи, когда эта склонность оказывается уже несколько повышенной. Кристаллические зародыши являются тогда более многочисленными, а вместе с тем образуется и боль-



Рис. 31.

руется строение кристаллических групп вокруг отдельных центров, и вся масса стекла может превратиться в один единственный большой кристаллический конгломерат, причем и здесь все еще играет роль продолжительность охлаждения. Та часть содержимого ванны, которая лежит ближе к поверхности, охлаждается более быстро, чем лежащая в глубине. Благодаря этому, периферические части стекольной массы не расстекловываются нацело, тогда как лежащие глубже обращаются в сплошной кристаллический войлок. Сказанное можно иллюстрировать несколькими экземплярами из предоставленной г-ном Дралле в мое распоряжение серии проб с различных глубин (верхняя 20; нижняя 50 см. глубины) одной и той же ванны (рис. 31).

На этих образцах особенно ясно наблюдается одно общее явление: между кристаллами расположены пустоты. Это показывает, что при затвердевании произошло уменьшение объема: явление, повидимому, общее ¹⁾, но редко выступающее с такой ясностью. Оно подтверждается также и произведенным Керстеном (Kersten) ²⁾ определением удельных весов стекла и продукта его расстекловывания: уд. вес стекла оказался равным 2,66, а уд. вес кристалла = 2,77.

Террейль (Terreil) ³⁾ нашел уд. вес стекла = 2,724, а продукта его расстекловывания = 2,824. Отчасти расстекловывавшееся стекло имело уд. вес 2,857, тогда как почти не расстекловывавшееся дало 2,610. Следует заметить, что расширение исследования вплоть до температуры кристаллизации может существенно изменить отношения. Более подробное рассмотрение этого вопроса завело бы нас слишком далеко.



Рис. 32.

Впрочем, на образование кристаллических зародышей в количестве которых, как мы видели, выражается склонность вещества к кристаллизации и которые имеют решающее значение для возникновения расстекловывания,

¹⁾ Геологи до сих пор принимали обратное, а именно, что при плавлении силикатов происходит сокращение объема. Это, повидимому, не соответствует действительности. (см. Tamman, Kristallisieren und Schmelzen, стр. 48).

²⁾ Tschuschner, Glasfabrikation, стр. 48.

³⁾ Terreil, Dingl. polytechn. Journ. 148, стр. 58.

часто очень сильно влияет присутствие посторонних тел. Кристаллические образования чаще появляются на стенках и дне горшка, а также у поверхности стекла (см. рис. 29). Зависит это, быть может, от того, что здесь молекулы легче ориентируются, или от того, что песок, кусочки шамота, пыль и т. п. являются побудителями к образованию зародышей кристаллов. Подмешивая стеклянный порошок или песок к содержимому горшка, Пелузу (Pelouze)¹⁾ удалось вызвать полное расстекловывание массы. Такое же точно стекло, находившееся в другом горшке, который охлаждался рядом с первым, т. е. в одинаковых с ним условиях, расстекловывалось лишь в отдельных местах.

У стекольных масс, имеющих большую склонность к кристаллизации время, необходимое для их выработки на изделия, является достаточным для того, чтобы невидимые зародыши успели вырасти в заметные кристаллы. И тут, и там встречается тогда в стекле „камушек“, как называют стекольщики это постороннее тело. Появление таких „камушков“ указывает на то, что состав стекла является неправильным (см. рис. 32).

Вторая группа явлений расстекловывания. Картина явления здесь меняется вследствие появления значительного числа кристаллических зародышей. По большей части тут дело идет о стекле, которое было более или менее сильно охлаждено уже до появления расстекловывания. К тому же, мы имеем здесь дело с температурами, при которых спонтанная способность кристаллизации имеет заметную величину (см. стр. 42), при которых, следовательно, образуется больше зародышей кристаллов, чем при более высоких температурах. Хотя эти зародыши и невидимы, все же можно принять, что они содержатся в большинстве стекол. Лейдольт (Leydolt)²⁾ указывает даже, что при травлении плавиковой кислотой, в которой аморфное стекло растворяется легче, чем кристалл, в прозрачном стекле обнаруживаются кристаллики. Произведенная Бенратом³⁾ проверка этих данных доказывает, что здесь дело идет не о кристаллах фтористых соединений, образовавшихся при травлении стекла. Равным образом, то свечение, которое обнаруживает большинство стекол в лучах Рёнтгена, могло бы быть отчасти отнесено за счет присутствия зародышей кристаллов. В пользу этого говорит тот факт, что богатые зародышами стекла искажают рентгенографические снимки пространственных решеток⁴⁾. Как бы то ни было, почти во всех стеклах образуются при охлаждении кристаллические зародыши минимальной величины; при благоприятных условиях они становятся больше и в конце концов развиваются в видимые кристаллы.

При повторном нагревании стекла первоначально вновь проходят температуры, благоприятные для образования зародышей. И к тому моменту, когда

¹⁾ Compt. rend. 34, 565.

²⁾ Pogg. Annal. 86, 494.

³⁾ L. Benrath, Beiträge zur Chemie des Glases (Dorpat, C. Mattiessen, 1871 г.).—Wagners Jahresbericht 1871 г., 401.

⁴⁾ Scherrer, в учебнике коллоидной химии Zsigmondy (III изд. Leipzig, 1920 г., у Spamer'a) стр. 305, 405, 409; далее он же, в Phys. Zeitschr. 17, 277 (1916 г.).

будет достигнута температура наибольшей скорости кристаллизации, в обыкновенных стеклах будут находиться значительно бóльшие количества кристаллических зародышей, чем при описанном прежде способе расстекловывания. Благодаря этому, кристаллические образования будут иметь меньшие размеры и будут гораздо гуще рассеяны; по большей части они будут микроскопической величины. Такое унизанное плотное расположение кристалликов делает стекло молочным, непрозрачным, похожим на фарфор. Этот способ расстекловывания был открыт Реомюром (Réaumur), когда он в течение двенадцати часов нагревал стеклянные предметы при высоких температурах, предохраняя их от деформации при помощи подходящего наполнения. Изготавливаемые таким образом продукты получили название Реомюрова фарфора.

Эту картину расстекловывания встречали часто и прежде, но для ее полного развития необходимы были более длинные промежутки времени. Стеклянные изделия, которые подверглись пожарам, показывают ту же картину расстекловывания. Особенно красиво наблюдается это явление на осколках оконного стекла, оставшихся долгое время в правильных печах и в более горячих частях калениц: они делаются молочными и приобретают мрамороподобный характер (рис. 33). Расстекловывание начинается здесь с поверхности, и частично расстекловывавшиеся осколки содержат внутри еще мало измененное стекло. Появление расстекловывания у готового оконного стекла исследовал Аменомийя (Аменоміуа)¹⁾. Он нашел, что при одночасовом нагревании расстекловывание начинается при 700° и увеличивается с возрастанием температуры. При 1100° кристаллы плавилась и исчезали. При охлаждении расстекловывание шло медленнее, чем при нагревании. Таким же образом происходит расстекловывание и у очажного стекла (шквары). Богатые кремнеземом тугоплавкие трубки для химического сжигания готовятся из менее склонного к расстекловыванию калийного стекла; тем не менее, при повторном нагревании до размягчения и последующем охлаждении они расстекловываются в непрозрачные, похожие на молочное стекло черепки. Если расстекловывание еще не зашло далеко, то стекло приобретает.



Рис. 33.

¹⁾ J. Soc. Glass Techn. 6, 231 (1922 г.).

синюю *) окраску, благодаря светорассеянию, вызываемому множеством мельчайших кристалликов. В этом случае особенно ясно видно, что мы имеем дело со скоплением большого числа кристаллических зародышей при ничтожных размерах отдельных кристаллов.

Описываемые здесь явления расстекловывания умышленно вызываются при приготовлении определенных сортов „мутного стекла“ (см. соответ. отдел), „алебастрового стекла“ и глушенных фтористыми препаратами „криолитовых и шпатовых стекол“. При повторном нагревании стекла этого рода тускнеют т. е. в них увеличивается кристаллизация, и благодаря этому помутнение делается сильнее. Стекла, менее склонные к выделению мелких кристаллов, мутнеют лишь в местах повторного нагревания. Таким путем из стекла, содержащего меньшее количество фтора, образуется так называемый „мутный опал“.

Как порок стекла, расстекловывание наблюдается при повторном нагревании некоторых стекол, происходящем при обработке их на лампе. При этом поверхность делается шершавой „стекло покрывается крецой“ (wird krätzig). Как уже было сказано, кристаллические зародыши легче образуются у поверхности: кроме того, раскаленные газы, повидимому, ускоряют кристаллизацию. При вытягивании такого стекла труднее размягчающиеся кристаллы располагаются в размягченном стекле, придавая поверхности такой вид, как если бы она была покрыта трещинами. Нужно, однако, иметь в виду, что так называемое „старое стекло“, т. е. стекло, поглотившее, вследствие неправильного своего химического состава, воду, обнаруживает при обработке на лампе подобные же явления, зависящие, однако, от совершенно иных процессов. Оно также становится шершавым (см. „Устойчивость по отношению к химическим воздействиям“, стр. 87).

Между обеими описанными здесь формами продуктов расстекловывания существуют, понятно, переходы. Однако же более подробное их рассмотрение завело бы нас слишком далеко. Остается лишь познакомиться еще со свойствами продуктов расстекловывания. Образовавшиеся при расстекловывании кристаллические агрегаты тверже и, в отношении химических воздействий, устойчивее, чем само стекло. Понятно, что, как то следует из сказанного раньше, они размягчаются при значительно более высокой температуре, чем стекло. Что касается до их химического состава, то на этот счет нельзя сказать ничего определенного. Смотря по обстоятельствам, здесь могут иметь место все те случаи, которые мы обсудили в отделе I. „Плавление и затвердевание“. Мы видели там, что смеси силикатов часто кристаллизуются в виде твердых растворов, состав которых к тому же лишь мало или даже совершенно не отличается от состава сплава. Можно ожидать, что это часто будет иметь место и у стекла. И действительно, существует ряд анализов, подтверждающих это предположение,

*) Синий оттенок наблюдается в отраженном свете, в проходящем же свете такое стекло имеет желтый или красноватый оттенок. Ред. перек.

Т а б л и ц а 6.

	I		II		III		IV		V	
	Продукт расстеклов.	Стекло	Продукт расстеклов.	Стекло	Продукт расстеклов.	Стекло	Продукт расстеклов.	Стекло	Продукт расстеклов.	Стекло
SiO ₂	55,85	56,84	58,65	59,33	63,79	64,39	62,3	62,5	64,72	63,74
Al ₂ O ₃	2,22	3,64	7,22	7,69	7,73	7,42	2,5	2,1	4,71	4,80
Fe ₂ O ₃	1,06	2,59	2,63	1,89	1,39	1,39	3,2	3,0	1,43	1,60
Mn ₂ O ₄	следы	следы	5,68	6,30	2,49	2,47	—	—	2,77	2,66
K ₂ O	0,68	0,40	1,03	1,36	1,52	1,45	0,9?	5,5	1,51	1,63
Na ₂ O	8,47	8,69	9,97	9,70	9,76	9,78			7,08	7,57
MgO	7,63	6,37	0,31	0,35	0,61	0,73	8,4?	5,6	—	—
CaO	24,14	21,15	15,18	14,13	13,38	12,81	22,7	21,3	18,60	18,59
	100,05	99,68	100,67	100,75	100,67	100,44	100,0	100,0	99,82	100,59

А н а л и т и к и :

- I. Торреэль (Torreil), Dinglers Polytechn. Journ. 148, 58.
 II. Шварц (Schwarz), там же, 205, 422.
 III. Грөгер (Gröger), там же, 142, 297.
 IV. Пелиго (Peligot), Bulletin de la Société d'Encouragement. 1874 г., 342.

Из этих анализов видно, что выделяющееся тело не является простым химическим соединением: все компоненты стекла входят также и в состав образующихся кристаллов, при чем количественные отношения окислов мало отличаются от тех, которые имеются в самом стекле. Для случая III оба анализа почти совпадают. Анализы V относятся к зеленому бутылочному стеклу со сферолитами почти с кулак величиною; они произведены в моей лаборатории и в существенном подтверждают результаты, полученные прежними аналитиками.

Особенно неожиданные результаты дало исследование сферолитических продуктов расстекловывания из глушеного фтором стекла, которое было произведено в моей лаборатории. Анализ сферолита здесь также почти совпал с анализом равномерно глушеного стекла. Это обстоятельство имеет особенное значение, так как оно может пролить свет на все еще темный пока вопрос о причине глушения фтором.

Анализы дали следующие результаты:

Т а б л и ц а 7.

Часть, расстеклавшаяся в виде сферолитов	Равномерно глушеное стекло
SiO ₂	74,33
Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	3,60
Na ₂ O	12,28
CaO	7,50
F	3,72
	74,65
	3,60
	11,71
	8,50
	3,95

Таким образом, можно думать, что сделанный выше вывод, согласно которому продукты расстекловывания технических стекол очень часто представляют собою смешанные кристаллы, состав которых лишь мало, а иногда и вовсе, не отличается от состава самого стекла, является правильным. Если вспомнить, что смешанный кристалл представляет собою в сущности твердый раствор, а, следовательно, что в нем имеет место равномерное, вплоть до молекул, смешение составных частей, то можно предположить, что наилучшими стеклами будут как раз те, при расстекловывании которых получаются смешанные кристаллы, совпадающие по составу со сплавом. Однако, известные нам факты не являются достаточными для обоснования данного предположения.

Против только что высказанного взгляда на химический характер продуктов расстекловывания можно возразить, что, вследствие тесного взаимного прорастания кристаллов и не испытывавшей расстекловывания массы, анализ смеси должен дать состав первоначального стекла; это будет иметь место, несмотря на то, что кристаллы и оставшееся после их выделения стекло значительно, но в противоположных направлениях, отличаются по составу от исходного стекла. Однако, по моим собственным наблюдениям, тонкий шлиф показывает в поляризационном микроскопе сплошь двоякопреломляющие структурные элементы. Таким образом, стекло может присутствовать только в том случае, если повсюду в сферолите оно находится в состоянии натяжения. Что это возможно, отрицать нельзя, хотя остается непонятным, почему прилегающее к поверхности сферолита стекло не обнаруживает никакого двойного лучепреломления. При помощи существовавших до сих пор приемов исследования невозможно было внести ясность в этот вопрос; быть может, это удастся сделать при помощи недавно введенного в науку рентгенографического метода.

Все эти соображения относятся к наиболее часто наблюдавшимся большим кристаллическим агрегатам, которые ясно отграничиваются от остального оставшегося неизменным стекла.

Необходимо, однако, резко подчеркнуть, что не следует упускать из виду также и другой способ кристаллизации, а именно выделение типичных одиночных кристаллов. Прежде всего надо указать на то, что явления расстекловывания, наблюдающиеся на сплавленных в настоящее время стеклах, обнаруживают кристаллы различного рода. Примеры этого дают рис. 30 и 31.

Отдельными авторами наблюдалось также и выкристаллизовывание таких простых химических соединений, как волластонит (метасиликат кальция) из известковых стекол, силикат свинца из свинцовых стекол, силикат бария из баритовых стекол.

Из ряда относящихся сюда исследований необходимо, в особенности, упомянуть работу Педдля (Peddle)¹⁾, из которой нами заимствованы микрофотографии, воспроизведенные по любезно предоставленным автором оригиналам на рис. 34—40, таблица стр. 68. В стеклах, содержащих более 20% CaO , например, в стекле состава:

¹⁾ Trans, Opt. Soc., 23, 123. (1921—1922 г.).

65% SiO_2 , 15% Na_2O , 20% CaO , выделяется при медленном охлаждении силикат кальция в виде тонких игл, как то показывает рис. 34. Граница, выше которой склонность баритовых стекол к расстекловыванию велика, лежит по Педдлю при 25% BaO . Рис. 35 показывает ту форму, в которой выкристаллизовывается (обыкновенно вместе со слизью) при медленном охлаждении силикат бария из тяжелого баритового крона, содержащего приблизительно 40% BaO . Иногда, особенно при повторном нагревании, этот силикат выделяется в другой форме, изображенной на рис. 36 (снимок получен при скрещенных николях). Силикат свинца начинает выделяться лишь при содержании PbO , большем 50%. На рис. 37 представлены такие кристаллы, выделившиеся из одного тяжелейшего флинта, содержащего 80% PbO .

Особого рассмотрения заслуживают также те явления расстекловывания, которые мы отнесли ко второй группе (см. стр. 56). Эти стекла, лишь опалесцирующие в начальной стадии своего образования, а затем все более и более мутнеющие, могут очень легко (особенно при высоком содержании кремнезема) выделять SiO_2 в форме кристобалита или тридимита, смотря по высоте температуры. Для чистого кварцевого стекла это вполне доказано исследованиями Рике и Энделля (Rieke und Endell)¹⁾ (см. стр. 39), Ле Шателье (Le Chatelier)²⁾ также доказал присутствие крупных кристаллов тридимита (см. стр. 35) в очень медленно охлажденном полухрустале Баккара. Рис. 38 и 39 показывают кристаллы тридимита, найденные Педдлем в свинцовом стекле, содержавшем 62% SiO_2 и 25% PbO . Температура стекольного сплава, вообще говоря, слишком низка для образования кристобалита (см. стр. 36); Педдль нашел его лишь в одном только случае, который и изображен на рис. 40: на нем видны своеобразные явления роста кристобалита. Возникновение таких индивидов может быть приписано действию горшечных стенок, крупинок песка и т. д., играющих роль прививки.

Справедливо ли то же самое и для стекол со многими окислами, остается все же под сомнением, так как непосредственно в опалесцирующих местах расстекловавшегося стекла встречаются крупные сферолиты описанного выше вида (см. стр. 59). В этом отношении не безынтересны наблюдения над глушеным фтором стеклом, у которого сферолиты и глухое стекло имеют одинаковый состав. И здесь применение рентгенографических методов сможет дать весьма многое.

Делались также попытки использовать нежелательное явление расстекловывания и найти техническое применение для его продуктов; необходимо однако же прямо сказать, что эти попытки, не взирая на упомянутое на стр. 185 изготовление глухого стекла, всегда были малоуспешны. Даже само явление расстекловывания было открыто Реомюром при поисках способа приготовления фарфора. В то время один лишь Мейсен добился в 1709 году изготовления настоящего фарфора, разрешив вместе с тем проблему, над которой с большим рвением работали изобретатели европейских стран. Успех Мейсена явился новым побуждением к поискам способа изготовления этого цен-

1) Rieke und Endell, Silikat-Zeitschrift, 1 (1913 г.).

2) Compt. Rend. 162, 853, (1916 г.) Ref. Sprechsaal, 52, 374 (1919 г.).

ного продукта. Благодаря измене и подкупу в Вене (1620 г.) сумели добыть разгадку секрета. Реомюр, которому мы обязаны применяемой еще и по сие время температурной шкалой, пытался притти к цели самостоятельным путем; при этих попытках он и открыл в 1727 г. явление расстекловывания. Расстекловыванные сосуды, действительно, обладали драгоценными качествами: высокой твердостью и ничтожной хрупкостью, но, вследствие сильного размягчения, не удалось как следует сохранить их первоначальную форму. Этот прием оказался интересным опытом, непригодным однако для производства. От него ничего не сохранилось кроме названия: „Реомюров фарфор“.

В более позднее время также искали применения для продуктов расстекловывания, и, отказавшись от изготовления полых сосудов, ограничили приготовлением строительных материалов, в особенности половых и стенных плиток. Особенно деятельным в этом направлении был, повидимому, Арси (Arcy). В новейшее время Гаршей ¹⁾ (Garchey), вновь принялся за это производство и назвал свой продукт „Керамо“. Стеклоплавильные заводы в Адлерхюттен-Пенциге изготовляли этим способом плиты для облицовки стен, для покрытия полов и для украшения фасадов. Но, повидимому, и этот продукт также совершенно исчез с рынка.

О том, в какой степени склонность к расстекловыванию зависит от состава, см. в следующей части этой главы, отдел 3.

Кроме приведенной уже литературы, посвященной расстекловыванию, следует еще упомянуть:

Gröger, Chem. Industrie, 1898 г., 72.

Hundeshagen, Z. f. angew. Chem. 1890 г., 725; 1901 г., 686.

Williams, Journ. Am. Ceram. Soc. I, 134 (1918 г.).

Fenner and Ferguson, там же, I, 468, 561 (1918 г.).

Gelstharp, там же I, 559 (1918 г.).

Bowen, там же, 2, 261 (1919 г.).

Soh, там же, 2, 576 (1919 г.).

III. Свойства стекол и их зависимость от состава.

Мы видели в предыдущих отделах, что при помощи соответственного охлаждения можно перевести в стеклообразное состояние очень большое число веществ. Однако же, условия этого перевода по большей части таковы, что выполнить их в большом масштабе невозможно. Так напр., скорость кристаллизации, обычно, слишком велика для того, чтобы можно было избежать расстекловывания в течение времени, необходимого для выработки. Уже одно это обстоятельство сильно уменьшает число технически-возможных стекол. Но даже и те стекла, которые получаются значительно легче, далеко не всегда обладают нужными для их применения свойствами. Стекло должно быть чистым и прозрачным, оно должно легко поддаваться обработке и сохранить при этом свой стеклообразный характер. Оно должно противостоять атмосферным воздействиям и быть устойчивым по отношению к химическим реагентам. Искусство стеклоделания могло удовлетворять этим основным условиям

¹⁾ Германские патенты: 91203 от 21.III 1897 г., 109712 от 23.IX 1898 г. 122662 от 31.III 1900 г. и 139335 от 11.VI 1901 г.

уже давно, но при составлении стекла оно тогда принуждено было ограничиваться применением лишь немногих веществ, всего в общем не более шести окислов, именно: кремнезема— SiO_2 , глинозема— Al_2O_3 , окиси натрия— Na_2O , окиси калия— K_2O , извести— CaO и окиси свинца— PbO . Многовековой опыт остановился на составе стекол из перечисленных окислов, рекомендуя в то же время известные количественные соотношения между последними. Все же эти составы колебались в довольно широких пределах, что вызывалось недостаточной заботливостью плавильщиков, природою легко-получаемых на месте сырых материалов или же ограниченностью и непостоянством температуры печи. Качество продукта также было весьма различно, и недостатки его в древнем заводском обиходе объяснялись еще тем, что шихта содержала по отношению к кварцу слишком много основных плавней. Уже этот старинный опыт указывал на то, что между свойствами и составом стекол существует связь. Когда научная химия начала затем искать разъяснения также и вопросов стеклоделия, стали доискиваться этой предполагаемой связи, путем анализа хороших и плохих стекол. В этом направлении работали: Фарадей (Faraday) ¹⁾, Дюма и Бертье (Dumas et Berthier) ²⁾, Уоррингтон (Warrington) ³⁾, Фогель и Рейшгауэр (Vogel und Reischauer) ⁴⁾ и Зигварт (Siegwart) ⁵⁾. Но значительно подвинули решение проблемы лишь работы Вебера (Weber); путем сравнения анализов плохих стекол и стекол, оказавшихся на практике хорошими, он установил правила, важные при их составлении. Вместе с тем были получены довольно ясные представления и о том, в какой степени отдельные окислы влияют на совокупность свойств стекла. Требования, которым последнее должно было удовлетворять, были в то время еще немногочисленны, и потому добытые Вебером данные почти удовлетворяли запросам производства. Но непрерывно развивающаяся техника, постоянно дающая индустрии все новые средства, все новые взгляды, предъявляет для осуществления всего этого нового и новые повышенные требования к другим производствам. Стекольная промышленность также не смогла избежать этого всеобщего прогресса. Оптика, химическая техника, осветительная промышленность и другие отрасли науки и техники требовали стекол с новыми, оставленными прежде без внимания и не осуществленными, свойствами. Опыт уже до того показал, что для получения определенных свойств следует применяемые окислы смешивать в определенном соотношении; отсюда нетрудно было прийти к мысли, что для достижения новых свойств следует расширить круг этих окислов. В этом направлении работал иенский химик Дёберейнер (Döbereiner) ⁶⁾, а позднее английский приходский священник Харкорт (Harcourt), но к сожалению, без заметного успеха. Первым успешным пионером, работавшим в этом новом направлении, был

¹⁾ Phil. Trans. II, 120, 1 (1830 г.).—Annal. der Physik, 18, 515 (1830 г.).

²⁾ Dinglers Journal, 39, 27 и 43 (1830 г.).

³⁾ Erdmanns Journal, 36, 37 (1845 г.).

⁴⁾ Dinglers Journal, 152, 181 (1858 г.).

⁵⁾ Там-же, 205, 42 (1872 г.).

⁶⁾ Pogg. Ann. 15, 242, (1829 г.).

Отто Шотт (Otto Schott)¹, основатель Иенского стекольного завода под фирмой: „т-во Шотт“. Смелый и упорный, он, после многочисленных тщетных плавок, все же овладел новой областью научного метода плавки стекла. Шотт испытал почти все известные химии того времени элементы с целью выяснить их пригодность для изготовления стекол; таким образом, он очень сильно расширил круг применяемых при этом окислов. Но и успехи и неудачи этого метода работы одинаково подтверждали ту мысль, что между составом и свойствами существует тесная связь, и что, варьируя сплавляемые окислы и их количества, можно изменять свойства в широких пределах. Этот факт является той основой, на которой зиждется работа Шоттовского завода, снабжающего весь мир своими, единственными в своем роде, изделиями. Но еще важнее тот более широкий и мощный фундамент, на котором основан упомянутый вывод: фундамент подробного знания поведения каждого из отдельных окислов и их смесей. Многие из этого знания стало общеизвестным и способствовало развитию всей нашей промышленности. На ряду с этим имеются кое какие накопленные опытом сведения прежних времен. Некоторые заводы пошли по стопам Шотта. Научное исследование все более и более начинает заниматься вопросами, имеющими отношение к стеклоделию. В особенности способствовала этому мировая война, применившая в качестве средства борьбы также уничтожение немецкого вывоза, и тем побудившая врагов Германии подражать ее достижениям и делать на этом пути дальнейшие успехи. Благодаря всему этому, за последние десятилетия сильно разрослась посвященная данной области литература. Важнейшее из того, что нам удалось в этом отношении собрать, приведено ниже, при обсуждении различных свойств стекла²).

Эти данные далеки еще от того, чтобы дать ясное систематическое изложение вопроса о стеклах, но мы надеемся, что и они смогут несколько облегчить работу стеклодела.

I. Распознавание сортов стекол.

Согласно вышеизложенного, исследование какого-либо стекла и определение его составных частей могло бы дать некоторые основания для суждения о его свойствах. Здесь можно не описывать приемов качественного и количественного анализа, так как они изложены во всех учебниках аналитической химии. Но нелишним будет привести некоторые простые испытания

¹) E. Zschimmer, Die Glasindustrie in Jena (Jena у E. Diederichs, 1909 г.).

²) Не следует быть особенно требовательным в отношении полноты цитированной литературы (которой авторы и не добивались), этот пробел вполне покрывается тем, что, со времени выхода первого издания этой книги, появился целый ряд превосходных обработок данной области:

Zschimmer, глава о стекле в Handbuch der Naturwissenschaft V, 44—51, Jena, 1913 г..

Он же, глава о стекле в Dölter's Handbuch der Mineralchemie, I, 855—918, Dresden, 1912 г.

Thiener, глава о стекле в Kraus' Handbuch der Werkstoffe, II, 20—139, Leipzig, 1920 г.

Eckert, Physikal. Eigenschaften der Gläser, Jahrb. der Radioaktivität u. Elektrotechnik. XX, 93—275, Leipzig, 1924 г.

стекла, как они были выработаны Миliusом и Грошупфом (Mylius u. Groschuff) ¹⁾.

„Главными составными частями стекол, употребляемых в настоящее время в науке и технике, являются следующие вещества:

кремнезем	окись алюминия	окись калия
борный ангидрид	„ кальция	„ натрия
	„ бария	
	„ свинца	
	„ цинка	
	„ сурьмы	
	„ магния.	

Второстепенные составные части, которые в небольших количествах сопровождают эти главные вещества, бывают различны; они могут иметь значение для определенных свойств стекла, в частности для его окраски. Для химической же классификации бесцветных стекол, о которых здесь идет речь, они по большей части не имеют значения.

Химики различают стекла простым и легко понятным способом, подчеркивая в своих обозначениях их главные составные части; напр.: кварцевое стекло, глиноземо-натриевый силикат, известково-калиевый силикат, свинцово-натриевый боросиликат и т. д. ²⁾.

Для такой ориентировки не нужно ни количественного, ни даже точного качественного анализа; для нее нужны лишь более грубые испытания, которые позволяют распознать отдельные вещества, как главные составные части стекла.

От физического испытания химическое исследование стекла отличается тем, что оно расходует взятый для пробы материал.

Ниже будет изложен простой метод анализа, который легко может быть закончен в течение одного часа, и при котором расход материала составляет лишь несколько миллиграммов, так что стеклянный предмет может быть сохранен.

При избранном пути, как уже упомянуто, на первый план выступает экономия во времени, работе и материале в ущерб точности во второстепенных частях. Но в известных случаях становится необходимым обратить внимание и на это последнее. Когда требуется точно определить положение данного сорта стекла внутри определенного класса, первая ориентировка должна быть дополнена точным количественным анализом.

Микрохимические испытания. 1. При помощи напильника покрывают стекло грубыми царапинами на пространстве нескольких

¹⁾ Deutsche Mechaniker-Zeitg., 1910 г. 41. Эти испытания отнюдь не должны заменить собою микрохимическое исследование стекла, которое, следуя Беренсу (H. Berens, Rec. Trav. chim. Pay-Bas, 16 стр. 369, 1898 г.), успешно разработал Х. Хеммес (H. Hemmes).

²⁾ Этот способ обозначения находится в полном согласии с обычаями немецких стекольных заводов, а также, что особенно ценно, с той классификацией сортов оптических стекол, которую дал на страницах Deutsche Mechaniker-Zeitung (1908 г., стр. 113) E. Zimmer. Новые, упрощенные обозначения приведены в главе: „Оптическое стекло“, во втором томе этого труда.

квадратных миллиметров. Это место смачивают каплей эфирного раствора иодэозина и затем промывают одной каплей эфира.

Получающееся на стекле красное окрашивание указывает на присутствие оснований. Кварцевое стекло, напротив, остается бесцветным.

2. Наносят на стекло каплю 10%-го раствора плавиковой кислоты.

Немедленное помутнение доказывает, что данное стекло богато окислами щелочно-земельных или тяжелых металлов (Ca, Ba, Pb, Zn и т. д.), тогда как бедные металлами стекла не обнаруживают никакого помутнения.

3. Продуктом предыдущей реакции смачивают конец платиновой проволоки и осторожно вносят его в пламя горелки Бунзена.

Мимолетное зеленое окрашивание пламени с достоверностью указывает на борную кислоту.

Присутствие натрия может быть узнано по желтому окрашиванию пламени при накаливании.

Этим же способом можно открыть более значительные количества калия, держа перед глазами синее кобальтовое стекло, именно по фиолетовому окрашиванию пламени. Но лучше делать это, при помощи карманного спектроскопа, по характерной линии в красной части спектра.

4. К продукту реакции пункта 2 прибавляют каплю сероводородной воды ¹⁾.

Черное окрашивание указывает на свинец (флинтглас), в противоположность не содержащим свинца стеклам, которые никакой окраски не получают. Сурьма же обнаруживается по желто-красному осадку.

Дальнейшее исследование металлических составных частей стекла ведется в посуде.

Для этой цели повторяют реакцию 2, давая ей длиться 5 минут.

Продукт реакции смывают тремя куб. см. воды в фарфоровый или платиновый тигель и смешивают в нем с таким количеством (около 0,1 гр.) двууглекислотной соли, чтобы по окончании вспенивания оставался маленький его излишек. Затем кипятят около двух минут, пока не отделится осадок. Полноту превращения контролируют, приливая одну каплю слитой щелочной жидкости к раствору метиленовой сини: осаждения не происходит. Если же оно имеет место, то кипячение нужно продолжить.

После того, как осадок отсел, декантируют, промывают осадок три раза сливанием, приливая по 3—5 см³ воды, и выпаривают его досуха в тигле с десятью каплями разбавленной соляной кислоты при 100°. Маленький остаток обрабатывается тремя см³ воды, к которым прибавлены 2 капли разбавленной соляной кислоты. В нерастворимом остатке мы узнаем кремнезем стекла; его отфильтровывают.

Профильтрованный раствор хлоридов освобождается, если это необходимо, от свинца (или сурьмы) действием сероводорода, и служит затем для описанных ниже, дальнейших опытов ²⁾.

5. Раствор смешивают в пробирке с каплей разбавленной серной кислоты и нагревают до кипения. Тяжелый белый осадок указывает на присутствие бария.

¹⁾ Для этих целей сероводородную воду можно заменить раствором 0,1 гр. кристаллического бесцветного сернистого натрия в 10 см³ воды, предварительно нейтрализовав этот раствор 1—3 каплями соляной кислоты.

²⁾ Если свинец или барий исключены с самого начала, то продукт реакции 2 можно освободить от кремнекислоты выпариванием в платиновом тигле с 2 каплями разбавленной серной кислоты и последующим прокаливанием; тогда получается остаток, растворяющийся в разбавленной соляной кислоте. С этим раствором также можно проделать реакции 5—9.

6. Раствор опыта 5., если нужно, фильтруют и смешивают с каплей раствора железисто-синеродистого калия. Белый слизистый осадок указывает на цинк. Если осадок оказывается голубоватым, то это указывает на присутствие следов железа.

7. Вновь профильтрованный в случае необходимости раствор ¹⁾ опыта 6. нагревается до кипения с тремя каплями раствора аммиака. Белый хлопьевидный осадок доказывает присутствие алюминия.

8. Отфильтрованный, если нужно, раствор опыта 7. медленно нагревают с каплей раствора щавелевой кислоты. По истечении двух минут кальций обнаруживается по образованию белой мути.

9. В фильтрованный, если нужно, раствор от опыта 8. прибавляют 2 капли раствора сернонатриевой соли; медленное образование зернистого (кристаллического) осадка указывает на присутствие магния.

При помощи этой простой аналитической ориентировки мы можем легко установить, к какому классу относится данное стекло, и правильно его обозначить; тем самым решается поставленная задача.

Производимое без посуды разложение стекла, примененное при вышеописанных микрохимических испытаниях, может быть приложено к большинству стеклянных изделий; после него не остается заметных на глаз следов, т. к., благодаря моментальному сильному растеканию капель, толщина растворенного слоя не превышает 0,1 мм.

Оптически-важные части шлифованных линз или призм нужно защитить при помощи слоя воска. У выпуклых изделий, напр., термометра или склянки, капли реактивов можно наносить, подвешивая их снизу предмета и создавая вращением последнего достаточную для их действия поверхность. В случае больших или неподвижно установленных предметов, напр., баллона для кислоты или отвесно-поставленного зеркала стекла, пользуются для нанесения плавиковой кислоты маленькой резиновой губочкой, при помощи которой легко перенести продукт реакции в сосуд с водой. Таким образом, величина или форма предмета не составляет помехи для применения описанного приема анализа.

2. Постоянство стеклообразного состояния.

Хорошее стекло не должно обнаруживать описанных во второй части этой главы явлений расстекловывания, даже при благоприятных для того условиях, как напр. при нормальной выработке и при студке; при длительном отжиге оптических стекол, при обработке на паяльной лампе лабораторного стекла и хрусталя; всюду, где бы стекло ни находилось более или менее долгое время при благоприятных для кристаллообразования температурах, не должно наступать этого опасного выделения кристаллов. Сила, с которой стекла сопротивляются переходу в кристаллическое состояние, зависит от их состава. Однако, в этой области не существует исследований, которыми можно было бы руководствоваться, и ни разу не был даже выработан удобный прием измерения. Существует одно только предложение Цшиммера (Zschimmer) ²⁾, применить для различных температур в качестве масштаба то время,

¹⁾ Осветление содержащей цинк смеси значительно облегчается прибавлением нескольких капель очень разбавленного раствора азотно-серебряной соли; осадок от этого становится хлопьевидным и может быть легко отфильтрован.

²⁾ Theorie der Glasschmelzkunst II, стр. 154.

которое необходимо для появления видимого расстекловывания. Было бы, без сомнения, большим прогрессом, если бы эти данные имелись для более или менее значительного числа стекла. Пока же мы принуждены довольствоваться различиями, установленными, по большей части, лишь качественно. Уже чистые силикаты ¹⁾ различаются между собой по величине их склонности к кристаллизации.

Из силикатов ²⁾, метасиликат калия еще никогда не был получен в кристаллическом состоянии. Что же касается остальных простых силикатов, то они могут быть довольно легко закристаллизованы. Особенно легко кристаллизуется метасиликат лития. Однако, у смесей этого соединения с метасиликатом калия, присутствующего в размере более 40%, влияние кристаллизующегося K_2SiO_3 сказывается так сильно, что при опытах в малом масштабе кристаллизации не происходит. Точно также трудно закристаллизовать и смеси метасиликатов натрия и магния. При содержании от 10% до 90% силиката магния наблюдалось лишь стеклообразное затвердевание.

Относительно боратов ³⁾ можно заметить следующее: борат натрия ($NaBO_2$) и борат калия (KBO_2) могли быть получены лишь в кристаллическом состоянии. Таким образом, они обладают высокой кристаллизационной способностью и большой скоростью кристаллизации. $Mg(BO_2)_2$, $Ca(BO_2)_2$ и $Sr(BO_2)_2$ также сильно склонны к кристаллизации; лишь при соблюдении величайших предосторожностей они могут быть получены в стеклообразном состоянии. Несколько легче достигается это последнее у $LiBO_2$, $TiBO_2$, $Cd(BO_2)_2$, $Zn(BO_2)_2$ и $Pb(BO_2)_2$. При нагревании эти стекла тотчас же расстекловываются, обыкновенно, при этом размягчаясь. Не столь легко расстекловываются борат свинца и борат таллия (см. также стр. 20).

Если прибавлять к силикатам избыток кремнезема, то с увеличением содержания этого последнего склонность к стеклообразному состоянию сперва возрастает. При прибавлении к Na_2SiO_3 19,7% SiO_2 получается сплав, который, при охлаждении с 1150° до 800° в течение двух часов, расстекловывается лишь отчасти. При более быстром охлаждении достаточно уже меньшего избытка SiO_2 . Култасhev (Kultascheff) ⁴⁾ нашел, что уже при прибавлении 7,5% SiO_2 никакой кристаллизации не наблюдается. Вполне систематически изучал склонность SiO_2 — Na_2O —стекло к расстекловыванию, Шаллер (Schaller) ⁵⁾. Он находит, что сплавы, содержащие от 72% до 77% SiO_2 наименее склонны к расстекловыванию.

Относительно сплавов $CaSiO_3$ и SiO_2 можно сослаться на уже цитированную работу о „системе: окись кальция—кремнезем“, где было указано, что при содержании 65% SiO_2 и 35% CaO наблюдение температурных постоянных делается невозможным вследствие медленности плавления и кристаллизации. Итак, необходимо весьма заметное количество кремнезема для того, чтобы затормозить кристаллизацию $CaSiO_3$. Более значительная склонность к кристаллизации, свойственная метаси-

¹⁾ Stein, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 55, 195, (1907 г.).

²⁾ Wallace, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 63, 1, (1909 г.).

³⁾ Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, стр. 49.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 35, 185, (1903 г.).

⁵⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 22, 2370, (1909 г.).

Рис. 34.
10 ×



Рис. 35.
25 ×



Рис. 36.
10 ×



Рис. 37.
2 ×



Рис. 38.
58 ×



Рис. 40.
40 ×



Рис. 39. 58 ×

лику кальция, обнаруживается также и в сплавах его с Na_2SiO_3 . Култашев нашел, что при сплавах, содержащих 100, 80 и 70 частей Na_2SiO_3 и соответственно 20 и 30 частей CaSiO_3 , достаточно прибавить 7,5 частей SiO_2 , чтобы, при примененной им скорости охлаждения, достичь затвердевания в стекло. Когда сплав состоял из 40 частей CaSiO_3 , 60 частей Na_2SiO_3 и 7,5 частей SiO_2 , происходила кристаллизация, а когда содержание SiO_2 возрастало до 13, то—затвердевание в стекло.

Было бы, однако, неправильным думать, что тормозящее расстекловывание действие кремнезема непрерывно возрастает с увеличением количества прибавляемого к силикатам SiO_2 . Чистый кремнезем сам склонен к расстекловыванию, и „кварцевое стекло“ сильно подвержено этому процессу при температурах около 1200° . Оно переходит в те кристаллические формы SiO_2 , которые устойчивы выше 800° , т.-е. в тридимит или же кристобалит (см. стр. 34). Это превращение ускоряется газами восстановительного характера, а еще лучше—легко плавкими солями, в особенности—хлористым литием¹⁾. Возможно поэтому, что в очень богатых кремнеземом сплавах силикаты действуют, как ускорители кристаллизации (минерализаторы²⁾, („agents minéralisateurs“). Несомненно, что при увеличении количества прибавляемого SiO_2 , склонность к расстекловыванию сперва делается все меньше и меньше и опять заметно возрастает при очень большом содержании. Стекла, очень богатые кремнеземом, как напр., тугоплавкие трубки для органических сжиганий по большей части несколько мутны вследствие незначительного выделения тридимита, и этим помутнением, вероятно, объясняется их синий оттенок. Сюда же относится и „алебастровое стекло“ (см. также стр. 57 и 184).

Подобно кремнезему противодействует кристаллизации также борный ангидрид. Сам он, как было уже упомянуто, вообще не был еще получен из сплава в кристаллическом состоянии. В то время, как NaBO_2 затвердевает лишь в кристаллическом виде, довести расплавленную буру до кристаллизации в высшей степени трудно. В ней содержится лишняя молекула B_2O_3 на 2 молекулы NaBO_2 . Этот пример ясно показывает тормозящее влияние борного ангидрида на кристаллизацию.

Связанные с кристаллизацией свойства отдельных соединений сохраняются и в стеклах. Калийные стекла значительно менее склонны к расстекловыванию, чем натриевые. Это обнаруживается также и в технике глазурования. Натриевое стекло, примененное в качестве глазури на каменном товаре или фарфоре, очень легко расстекловывается и не дает блестящей поверхности. Наоборот, калийные стекла мало пригодны для получения кристаллических глазурей. (Bergel). Свинцовые стекла также очень мало склонны к расстекловыванию (см. стр. 68). Напротив того, в литиевых склонность силиката лития к кристаллизации обнаруживается самым бросающимся в глаза образом.

Первый опыт, который Шотт поставил, задавшись целью ввести в стекловую технику новые окислы³⁾, был произведен как раз с окисью лития; этот опыт немедленно обнаружил, что приготовить чистые ли-

¹⁾ Tschermaks Petr. Mit. 26, 177.

²⁾ Относительно действия минерализаторов см. Wallace, Zeitschr. f. anorg. Chem. 63, 45, (1909 г.).

³⁾ Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes (1881 г.).

тивные стекла вообще невозможно. Правда, что склонность к расстекловыванию может быть понижена прибавлением окиси натрия. Кремнезем же, как средство против расстекловывания, нельзя было использовать в количестве большем, чем 2SiO_2 на $1\text{Me}_2\text{O}$, так как иначе сплав делался настолько тугоплавким, что не допускал очистки. Таким образом, состав наиболее богатого литием стекла был следующим: $8/20 \text{Na}_2\text{O}$, $13/20 \text{Li}_2\text{O}$, 2SiO_2 .

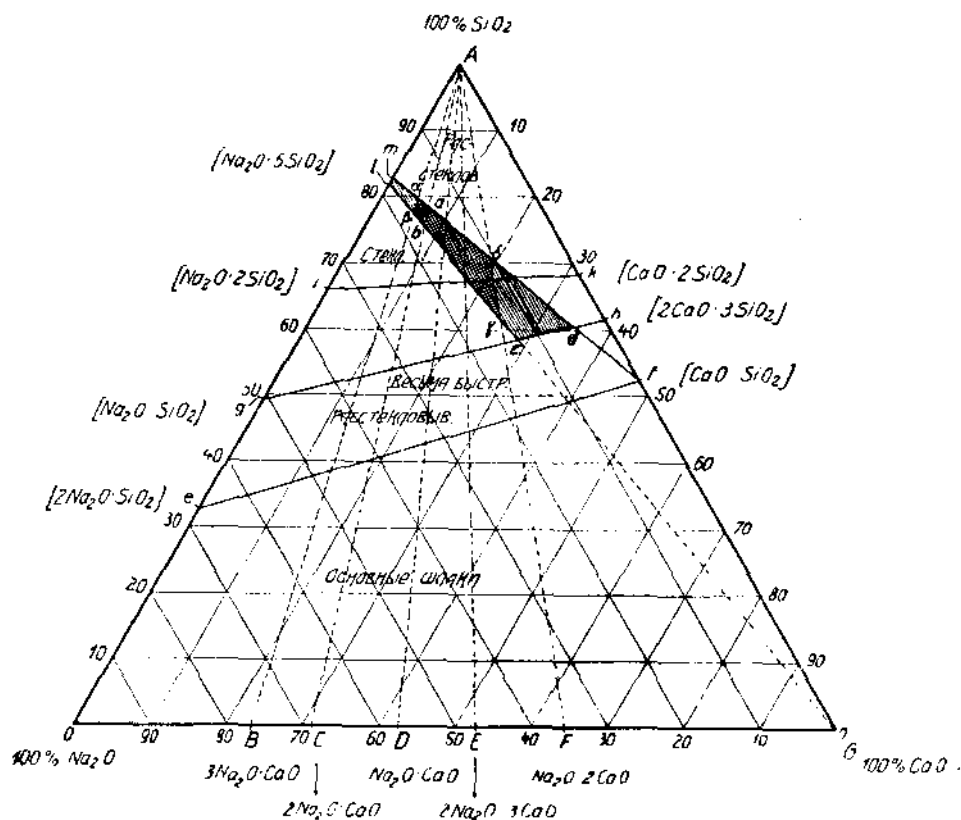


Рис. 41.

Гельстарп и Паркинсон (Gelstharp и Parkinson¹⁾ исследовали на способность к расстекловыванию совокупность всех сплавов, возможных между Na_2O , CaO и SiO_2 ; результаты они представили при помощи треугольной диаграммы (рис. 41). Составы различных известково-натриевых стекол изображаются точками, лежащими на плоскости треугольника (см. стр. 29); в этой плоскости проходят линии, разбивающие треугольник на области, в которых лежат составы стекол, сходно себя ведущих в отношении склонности к расстекловыванию. При этом надо различать быстрое охлаждение, достигаемое выпусканьем сплава в воду, и охлаждение медленное, которое авторами точнее не определено. Однако, тот факт, что метасиликат натрия, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, лежит на границе (g—h), отделяющей сплавы, остающиеся стеклообразными при медленном охлаждении, от таких, которые получаются в виде

¹⁾ Trans. Amer. Ceram. Soc. 16, 109 (1914 г.).

стекла лишь при быстром охлаждении, указывает на то, что были применены очень короткие периоды охлаждения. По моим наблюдениям, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ затвердевает в стекло лишь при быстром опускании раскаленного тигля в холодную воду. При все еще очень быстром охлаждении платинового тигля воздухом, для затвердевающих в стекло сплавов получается треугольник ($m-h-g$), ограниченный составами а) с высоким содержанием кремнезема: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и всеми смесями обоих этих крайних составов, и б) с низким содержанием кремнезема: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и $2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ и всеми смесями обоих этих составов (линия $g-h$). Однако, для принятых на практике соотношений это время охлаждения слишком коротко, чтобы можно было отсюда черпать непосредственные для нее данные. Поле нерасстекловывающихся известково-натровых стекол будет для практических целей сужено по меньшей мере до размеров незначительной части данного треугольника; а если должны быть налицо еще и другие практически-важные свойства (химическая прочность), то область будет еще на много меньше. По данным авторов, выщелачиваемость достаточно мала, когда содержание окиси натрия составляет менее 22% содержания кремнезема ($G-I$). Таким образом, получается заштрихованная площадь $m-l-c-d$ *), которая, по взглядам Гелстарпа и Паркинсона, обнимает практически-полезные известково-натриевые стекла. Для практики важные следующие главнейшие результаты этого исследования. Стекла с очень высоким содержанием окиси кальция расстекловываются всегда. При возрастании содержания окиси натрия склонность к расстекловыванию сперва убывает, а затем вновь увеличивается. При очень высоком содержании SiO_2 , превышающем 83%, постоянно наступает расстекловывание. При заданном отношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$, возрастание содержания SiO_2 понижает склонность к расстекловыванию. Стекла, в которых содержание окиси натрия превалирует над известью, нуждаются, для подавления склонности к расстекловыванию, в большем количестве SiO_2 ; они также и лучше выносят избыток кремнезема (подъем линии hm справа налево).

Для того, чтобы дать еще более наглядный обзор, я нанес, исходя из точки А, еще линии АВ, АС, АД, АЕ и АF. На этих линиях лежат стекла с определенными молекулярными отношениями $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$. Составы технических стекол обыкновенно колеблются между молекулярными отношениями $3\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$ и $\text{Na}_2\text{O} : 2\text{CaO}$. Поэтому область практически-полезных известково-натриевых стекол сокращается до размеров накрест-заштрихованного поля ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$). Мы увидим в дальнейшем, что ограничение при помощи прямых линий весьма неточно (см. стр. 144—145). Относительно значения линии $AaubC$ смотри „Плавление“ и „Очищение“.

Кроме Si_2O и B_2O_3 , особенно сильно тормозит склонность к расстекловыванию еще окись алюминия. Так напр., Франк (Frank) ¹⁾ сообщает, что при достаточно высоком содержании окиси алюминия содержание извести в очень бедных щелочами стеклах (4—5%) можно повысить прилб. до 25%, CaO , не вызывая образования шершавого стекла. Вебер (Weber) ²⁾ также предпринял специальные опыты, показывающие влияние окиси алюминия на явление расстекловывания. Он ссылается на следующий старинный

*) Точка d определяется, как минимальное содержание Na_2O ; из чертежа—50%. Ред. перев.

1) Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1888 г. 406.

2) Там же 1889 г. стр. 188.

заводский прием: когда стекла получались шершавыми, повышали примесь мергеля или прибавляли немного огнеупорной глины или каолина. Кроме того, он сплавил в тиглях следующие две загрузки:

	I	II
Песок	79,0	79,0
Известковый шпат	6,2	6,2
Поташ	9,0	9,0
Сода	19,3	19,3
Каолин	—	10,0

Стекло, выплавленное из I загрузки, при охлаждении расстекловалось, а полученное из II осталось чистым. В противоположность Франку, Вебер указывает, что содержание глинозема в количестве 7 и 8% является недостаточным для того, чтобы подавить склонность к расстекловыванию в стеклах, содержащих 17,8 или соотв. 14,8% СаО. Действительно, эти стекла содержали лишь 61 или соотв. 66% SiO₂; этим объясняется противоречие с данными Франка.

Только что описанное действие глинозема поучительно объясняется Шоттом (Schott) ¹⁾ в одном из его сообщений. Было замечено, что тюрингенское стекло можно много раз размягчать на лампе, раздувать, сплавлять и т. д., не вызывая ни малейшего расстекловывания. Между тем, при кратковременном нагревании в пламени стекольных сплавов, подобных по составу оконному стеклу, они становились шершавыми и матовыми. В дополнение Шотт получил сообщение, что тюрингенское стекло обязано своим свойством тому особо-пригодному песку, из которого оно сварено. Долгое время таким подходящим песком считался только песок, находимый вблизи деревни Мартинрода. Все остальные кварцевые пески, в особенности же как раз наиболее чистые, считались непригодными. Анализ песка из Мартинрода (см. сырые материалы) показал, что в нем содержится 3,66% глинозема. После этого стало вероятным, что ценное свойство тюрингенского стекла вызвано было именно этой составной частью. Пробные плавки из чистого кварца, с добавкой глинозем-содержащих материалов, и без нее, подтвердили правильность этого предположения.

Аналогичный опыт сделал также Дралле. В смеси для бутылочного стекла он пытался заменить глину-содержащий мергель известняком с небольшим количеством Al₂O₃; при этом регулярно получались стекла, мутные вследствие расстекловывания. Степень расстекловывания увеличивалась с уменьшением содержания глинозема во взятых для опытов известняках.

Л. Апперт (L. Appert) ¹⁾ также указывает на благоприятное влияние Al₂O₃ в стеклах. Согласно этому автору, окисью алюминия должны быть замещены 8% кремнезема.

Мы увидим, что на качество стекла, в смысле устойчивости его по отношению к химическим агентам, глинозем действует также очень благо-

¹⁾ Verh. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses, 1887 г., 799.

¹⁾ Compt. rend. 122, 672.

приятно. Это положительное влияние так велико, что глиноземом можно заместить приблизительно четвертую часть всего кремнезема, не нанося тем ни малейшего ущерба качеству стекла. Такие стекла характеризуются как раз очень большим постоянством стеклообразного состояния.

3. Вязкость.

Как уже было подчеркнуто, совершенно непрерывное изменение вязкости стекла, вызываемое изменением температуры, обуславливается жидкостным его характером. Начиная с незначительной вязкости готового очищенного сплава, состояние которого можно уподобить жидкому сиропу, при охлаждении наступает непрерывное уменьшение его подвижности, приводящее под конец к полному застыванию сплава. При нагревании стекла обнаруживается, наоборот, постепенный и непрерывный переход от неподвижного состояния к все более и более капельно-жидкому. В этом ряду непрерывно-изменяющихся степеней вязкости некоторые имеют практическое значение, и, прежде всего, при формировании. Слишком жидкое стекло не держится вместе, капает, не сохраняет приданной ему формы. Слишком большая вязкость затрудняет выделку. Различные методы формирования требуют и различной вязкости. Для прокатки больших масс литого стекла в относительно тонкие листы, необходима меньшая вязкость, чем для выдувания в данные формы маленьких его порций. При этом далеко не безразлично, каким образом вязкость изменяется при изменении температуры.

Для превращения в изделия некоторого количества стекла необходимо известное время, в течение которого неизбежно некоторое охлаждение и вместе с тем увеличение вязкости стекла. Если вязкость возрастает быстро, то скоро наступает такое состояние, когда дутьем, прокаткой или прессованием уже нельзя вызвать никаких изменений. Поэтому мы должны стремиться создать такое стекло, вязкость которого росла бы с падением температуры возможно меньше. Таммани (Tammann)¹⁾ показал, что графическим путем можно сделать эти отношения очень наглядными.

Кривые А и В на рис. 42 показывают, как уменьшается вязкость при возрастании температуры; при этом убывание вязкости происходит быстрее у вещества А. Z_1 и Z_2 суть степени вязкости, между которыми возможна обработка стекла. Стекло А имеет вязкость Z_1 при температуре T_1 , а стекло В—при температуре T_3 . Вязкость Z_2 наблюдается у стекла А при температуре T_2 , а у стекла В—при T_4 . Мы видим, что температурный интервал $T_2—T_1$, в котором стекло А способно к обработке, значительно меньше соответственной температурной области $T_4—T_3$ у стекла В. Так как при одинаковой обработке оба стекла будут охлаждаться почти с одинаковой скоростью, то для обработки стекла В времени остается гораздо больше, чем для стекла А. При выдувании при помощи трубки, стекло А придется разогреть чаще. Стекла сорта А называют „короткими“, а стекла сорта В — „длинными“ стеклами *).

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 32 (1904 г.).

*) Т. е. стеклами быстро-застывающими и медленно-застывающими. Ред. перев.

Очевидно, что это различие будет иметь особенное значение при машинной выделке. Именно здесь стекло должно иметь к началу обработки в точности определенную степень вязкости, а также обладать в промежуточных стадиях и по окончании формования большей или меньшей устойчивостью, требуемой в данный момент процессом обработки. Здесь отпадают те возможности, которые имеет, напр., стеклодув, могущий вести обработку в „долоке“ (ковшике) или форме с большей или меньшей скоростью. Машина диктует, иногда с точностью до долей секунды, то состояние, которое стекло должно иметь на различных стадиях обработки. Несомненно, что

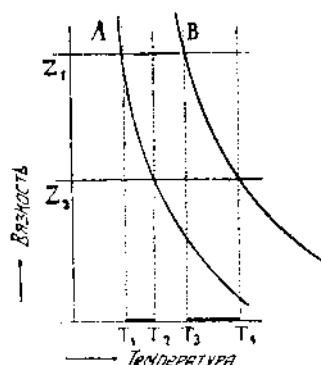


Рис. 42.

причина тех затруднений, на которые натолкнулось введение некоторых машин, состояла в том, что не было уделено достаточно внимания изучению вязкости стекол в зависимости от состава и температуры, и не было произведено никаких систематических исследований. Одной из важнейших задач исследования стекла является внесение большей ясности в эту область.

В только что рассмотренном непрерывном ряду степеней вязкости лежат также и те малые вязкости, которые следует обозначать понятием „растеканье“ („оплывание“). Практическое значение они имеют у готового, вновь нагретого стекла, при молировании оптического стекла и при сваривании стеклянных частей на лампе. Постоянство формы, которое до сих пор обуславливалось высокой вязкостью, начинает в этом состоянии поддаваться воздействию поверхностного натяжения и силы тяжести. У маленьких кусков это обнаруживается в округлении острых углов, а у больших — в оседании и растекании.

Явление „деформации“ также наблюдается при повторном нагревании; оно находится в ближайшем родстве с явлением „оплывания“, но характеризуется несколько более высокой вязкостью; поэтому оно наблюдается для одного и того же стекла при несколько более низкой температуре, чем „оплывание“. Здесь лежит верхняя граница применимых для отжига начальных температур, граница применимости трубок для химических сожиганий, химических пробирок, термометров; но здесь лежит также и необходимая минимальная температура для прессования линз, гнущих и прокатки зеркального стекла и т. д.

При еще более высоких вязкостях производится отпуск (уничтожение натяжений) плохо или совсем не отоженных стекол. Однако, этот последний еще будет более подробно рассмотрен в отделе „Отжиг“.

Границы температурных областей, отвечающих различным степеням вязкости данного стекла, нередко обозначаются как „точки“: „Точка размягчения“, „Точка оплывания“ (растекания), „Точка деформации“ и т. д. Однако, наступление этих явлений (оплывания, деформации и т. д.) зависит не только от одной температуры, при которой находится

стекло, но также и от продолжительности ее действия, и от внешних условий (давления, величины и формы куска). Если, таким образом, обозначать наступление явления, как температурную точку, то необходимо более подробно указать те условия, при которых эта постоянная точка получена.

При всяких обстоятельствах имеет большое практическое значение знать, или уметь определять, вязкость стекол при различных температурах. Однако, как было изложено выше, вязкость имеет очень различные значения; поэтому и **методы ее определения** также очень сильно отличаются друг от друга. Точное выражение для вязкости, как „внутреннего трения“, мы получаем лишь в том случае, когда стекло находится в истинно-жидком или сиропообразном состоянии. При более высоких вязкостях принимаются по большей части эмпирические методы измерения.

Для определения вязкости в случае истинно-жидкого состояния, укажем прежде всего на метод Арндта¹⁾.

Рис. 43 изображает его аппарат в схематическом виде. Падающее в сплав платиновое тело А висит на проволоке и передает свое движение легкому колесику В, тонкая ось которого вращается в рубиновых подшипниках, и прикрепленному к колесику указателю С,двигающемуся по шкале D. Е есть соответственно выбранный противовес, замедляющий падение груза А. Как теория, так и опыт показывают, что время падения обратно пропорционально перевешивающему грузу (т. е. разности весов тел А и Е) и что в вязких жидкостях произведение из времени падения и соответствующего перевешивающего груза является мерою вязкости. Проверка с касторовым маслом при различных температурах показала, что переводной множитель прибора имеет, при вязкости=6 и выше, величину 0,47, если измерять время падения в секундах, перевешивающий груз в сантиграммах и вязкость в абсолютных единицах. Ниже этой границы переводной множитель имеет большую величину.

С этим аппаратом были произведены некоторые измерения, представляющие интерес для химии стекла. Результаты их сопоставлены в нижеследующей таблице

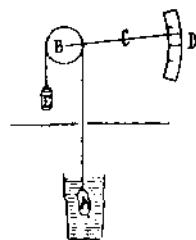


Рис. 43.

Т а б л и ц а 8.

	Температура	Вязкость
		в $\frac{\text{дин}^*)}{\text{см}^2}$
Вода	20°	0,01
Касторовое масло	21,2°	8,9
Борный ангидрид	900°	118,0
Метафосфат натрия	1100°	40,0
95% борного ангидрида + 5% метафосфата натрия	900°	1,5
	900°	47,3
Стекло состава	72% SiO ₂ 3% Al ₂ O ₃ 5,5% CaO 4,5% K ₂ O 15% Na ₂ O	1050° 36,0
		1100 17,0
		1200° 12,0

¹⁾ Zeitschr. f. chem. Apparatenkunde III. 474, (1908 г.); Z. f. Elektrochemie, 13, 578 (1907 г.).

*) Должно быть $\frac{\text{дин. сек.}}{\text{см}^2}$ Ред. пер. е в.

Тамманн ¹⁾ использовал обратный путь. Он наблюдал ту скорость, с которой поднимается под влиянием перевешивающего груза погруженный в сплав стержень.

Везли (Vesely)²⁾ укрепляет испытуемое стекло между двумя крючками, находящимися на известном расстоянии друг от друга и противоположно изогнутыми *). Верхний крючок подвешивается, а нижний снабжается грузом. За меру вязкости принимается время, проходящее до соприкосновения обоих крючков (при некоторой определенной нагрузке).

В методе Маргулеса-Уошберна (Margules⁴⁾-Washburn⁵⁾ измеряется сила, необходимая для того, чтобы сообщить определенную скорость вращения цилиндру, погруженному в изучаемый сплав. Специально для стекла этот метод прекрасно во всех отношениях разработали Уошборн и Шельтон. В нагреваемую платиновой проволокой электрическую печь помещают в непосредственной близости к нагревателю горшок из неглазурованного фарфора, служащий для помещения стекольного сплава. В этот последний погружается полый фарфоровый цилиндр, бутылкообразно переходящий наверху в узкое, также полое, горло, которое торчит наружу сквозь нагреваемую крышку печи. К горлу цилиндра прилаживается ось двигателя, который имеет горизонтально-расположенное колесо; на это последнее намотана шелковая нить, оба конца которой переброшены через ролики. Каждый конец натягивается грузом, при чем оба тянущие в противоположные стороны грузы находятся в равновесии. Вращение цилиндра производится накладыванием добавочного груза. Для определения вязкости в этом приборе получается выражение $\eta = K \frac{W}{S}$, где W — масса падающего груза, S — число оборотов в минуту и K — константа прибора, величина которой устанавливается путем проверки с жидкостью известной вязкости. Уошборн и Шельтон воспользовались для проверки продажной патокой из глюкозы, вязкость которой была определена другими способами (скорость истечения, падение шара). Полученные этим методом значения оказались очень хорошо совпадающими с найденными ранее. Результаты помещены на стр. 78.

Зависимость вязкости сплавов от состава.

Влияние состава на вязкость было исследовано Е. Грейнером (E. Greiner)⁶⁾ на простых силикатных сплавах. Вязкость силиката натрия (Na_2SiO_3) повышается при прибавлении силиката закиси железа (FeSiO_3), силиката марганца (MnSiO_3), силиката окиси железа [$\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$], силиката магния (MgSiO_3), силиката кальция (CaSiO_3) и силиката алюминия [$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$], при чем каждый член этого ряда увеличивает вязкость сильнее предыдущего. Смесь силиката калия с избытком кремнезема гораздо вязче, чем соответствующая натриевая смесь. Вязкость сплава, состав которого выражается формулой: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2$, уменьшается при прибавлении

¹⁾ Z. f. phys. Chem. 28, 17 (1899 г.).

²⁾ Sprechsaal, 11, 441, (1911 г.).

⁴⁾ Sitzungsberichte d. Wiener Akad. d. Wiss. 83, часть 2, 588, (1881 г.).

⁵⁾ Phys. Rev. (2) 15, 149 (1920 г.), а также Journ. Am. Cer. Soc., 3 735 (1920 г.)—Univ. of Illinois, Eng. Exp. Stat. Bulletin 140 (1924 г.).

⁶⁾ Diss. Jena 1907 г.—Ref. N. Jahrb. f. Min. 1908 г., II, 152.

^{*} Т. о., что верхний крючок захватывает стекло снизу, а нижний сверху. Ред. перев.

след. окислов: закиси железа (FeO), закиси марганца (MnO), окиси железа (Fe_2O_3) и окиси магния (MgO), при чем эти вещества расположены в порядке возрастания разжигающего действия. Прибавление окиси кальция (CaO) и окиси алюминия (Al_2O_3) увеличивает вязкость этого сплава.

Везли¹⁾ определил при помощи разработанного им метода (см. выше) относительную вязкость ряда стекол с систематически изменяющимся составом. Для окиси натрия он находит общеизвестное из практики, сильно-понижающее вязкость, действие, которое почти точно пропорционально количеству прибавленной окиси натрия. Окись калия также вызывает разжижение, но действие ее приблизительно вдвое слабее, чем действие окиси натрия, если сравнивать одинаковые весовые количества. Прибавление CaO увеличивает вязкость, но лишь до известного предела, за которым сильно начинает сказываться уменьшение содержания кремнезема, вызываемое ростом содержания CaO ; это уменьшение выравнивает возрастание вязкости, производимое окисью кальция. Опираясь на рассуждение Таммана (см. стр. 73—74), Везли выводит также простое выражение для температурной зависимости. Он строит треугольник, со сторонами, равными температурному интервалу α и соответствующему приросту вязкости b ; тогда отношение $a:b$, или, что то же, $\Delta t:\Delta \eta$ равняется тангенсу угла наклона α кривой вязкости. Таким образом $\text{tg} \alpha$ является мерою „долготы“ стекла (см. выше, стр. 74). Чем больше $\text{tg} \alpha$, тем „более долгим“ является стекло, тем больше промежуток времени, в течение которого стекло способно обрабатываться. Na_2O делает стекло „более долгим“; также, но в меньшей степени, K_2O . CaO „коротит“ стекло.

Тэрнер²⁾ (Turner) на основании предпринятых им опытов над бутылочным стеклом приходит к следующему воззрению относительно влияния отдельных окислов на изменение вязкости с изменением состава. Окись натрия понижает вязкость и уменьшает скорость затвердевания; окись калия действует так же, но при равных количествах действие ее слабее, чем окиси натрия. Окись кальция делает стекло при относительно низких температурах менее, при высоких—более жидким. Скорость затвердевания она повышает. Окись магния действует подобно извести, но не так сильно. Окись алюминия понижает температуру размягчения. Вязкость однако же не так высока, как вызванная известью и кремнеземом. Этот последний придает сплаву высокую степень вязкости, которая лишь медленно изменяется.

Полный обзор вязкости известково-натриево-кремнеземных стекол дает исследование Уошборна и Шельтона (Washburn and Shelton³⁾) произведенное по методу Маргулеса (см. стр. 75). Путем смешения в различных отношениях трех предельных стекол:

	Si_2O	Na_2O	CaO_2
1.	47,6	51,8	—
2.	82,3	17,3	—
3.	62,7	14,3	22,6

¹⁾ Sprechsaal, 44, 441, (1911 г.).

²⁾ J. Soc. Glass-Technol. 3, 37. (1919 г.).

³⁾ University of Illinois Bulletin, 21, ноябрь 33 (1924 г.). Bulletin № 140.

они сплавляли 17 образцов различного состава и охватили, таким образом, широкую область технических стекол этого рода. При относительно большом числе разных температур в интервале между 750° и 1500° была определена вязкость этих стекол и выражена в абсолютных единицах $\eta = \frac{\text{дин.}}{\text{см.}^2}$ (правильно: $\eta = \frac{\text{дин. сек.}}{\text{см.}^2}$ (Ред. пер.). *) Т. к. вязкость η чрезвычайно сильно меняется при изменении температуры, то для графического изображения пришлось воспользоваться логарифмом этой величины ($\log \eta$). Кривая, начерченная для каждого стекла таким образом, что величины $\log \eta$ нанесены на абсциссе, а температуры—на ординате, позволяет определить значение $\log \eta$ для любой

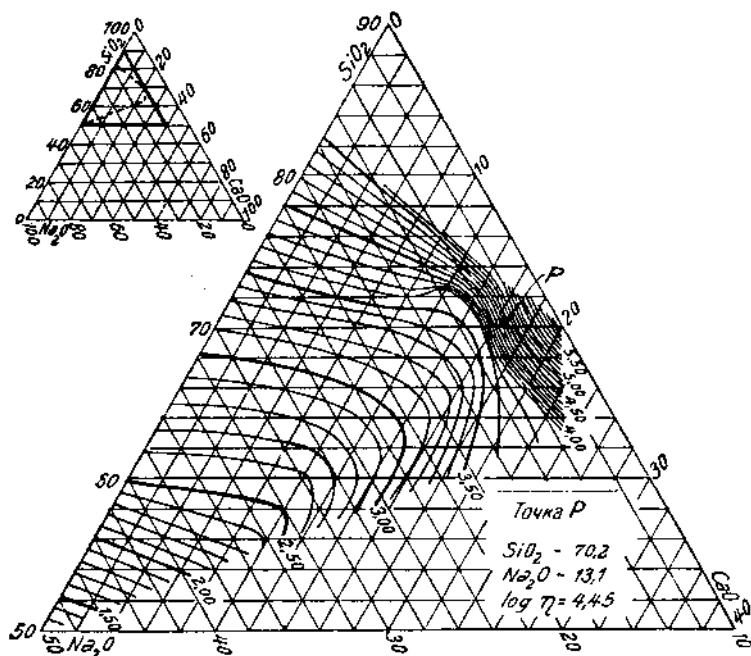


Рис. 44. Вязкость ($\log \eta$) известково-натриевых стекол при 1100°

температуры. Благодаря этому, для любой данной температуры могут быть указаны вязкости всех исследованных стекол. Полученные значения служат для построения пространственной модели, на которой состав стекла определяется точкою в треугольной системе координат (см. стр. 29), образующей основную плоскость. Вязкость же стекла данного состава изображается соответственной длины перпендикуляром, восстановленным в этой точке к основной плоскости. Параллельно этой последней, на определенных расстояниях друг от друга, расположены плоскости, пересекающие поверхность пространственной модели по линиям, связующим точки одинаковой вязкости. Эти линии одинаковой вязкости, называемые „Log-изокомами“, проектируются затем на

*) В оригинале размер вязкости всюду ошибочно указан равным $\frac{\text{дин.}}{\text{см.}^2}$ вместо $\frac{\text{дин. сек.}}{\text{см.}^2}$

Ред. перев.

основную плоскость; таким образом, мы прямо находим на этой последней те точки, которые соответствуют составам стекол с одинаковой вязкостью: эти точки связаны Log-изокомами. Такие группы изоком приведены в цитируемой работе для температур в 900° , 1000° , 1100° , 1200° , 1300° , 1400° и 1500° . Наши рис. 44 и 45 изображают группы изоком, соответствующие 1100° и 1300° ¹⁾. Эти группы кривых позволяют определить вязкость любого известково-натриевого стекла, лежащего в исследованной области, при любой температуре от 800° до 1500° . Для этого ищут на всех таблицах кривых точки отвечающие составу искомого стекла и определяют соответственные значения $\log \eta$. Нанеся эти значения на $\log \eta$ — t -кривую, мы можем опре-

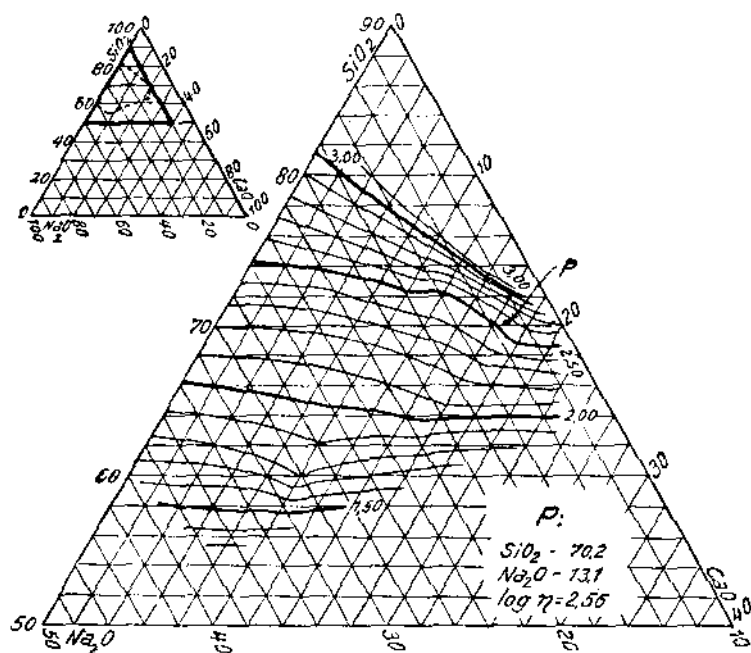


Рис. 45. Вязкость ($\log \eta$) известково-натриевых стекол при 1300°

делить величину $\log \eta$ также и для любой, лежащей между найденными из таблицы точками, температуры.

Антилогарифм найденной величины и есть вязкость η . Так, напр., для отмеченной на рис. 44 и 45 точки P (70,2% SiO_2 , 13,1% Na_2O , 16,7% CaO) получается $\log \eta = 2,25$, при 1365°C и $\log \eta = 5,25$, при 980°C . Следовательно, $\eta = 180 \cdot \frac{\text{дин. сек.}}{\text{см}^2}$ при 1365° и $\eta = 180000 \cdot \frac{\text{дин. сек.}}{\text{см}^2}$ при 980°C . Таким образом, при повышении температуры на 385° , вязкость возрастает в тысячу раз. Для того, чтобы представить себе значение этих чисел, укажем, что при комнатной температуре вязкость η воды = 0,01, вязкость η взятого автором для сравнения сиропа № 1, содержащего 80% глюкозы, — 3,7, и вязкостью

¹⁾ В меньшем треугольнике указано положение в системе Na_2O — CaO — SiO_2 изученной ее части.

η сиропа № 2, содержащего 90% глюкозы, равна 35,6. Таким образом, близкое по своему составу к оконным стеклам стекло Р, при 1365° лишь немного более вязко, чем густой сироп.

Рассматриваемая работа принадлежит к лучшим из существующих экспериментальных исследований стекла. Вполне исчерпать ее содержание возможно лишь путем сравнения с дальнейшими работами и практическими наблюдениями; только благодаря такому сравнению становится возможным сделать практические выводы.

Сами Уошборн и Шельтон никаких выводов не сделали. Из кривых не видно простой закономерной связи между составом и вязкостью. Бросается, однако, в глаза различие в характере картины для температур ниже и выше 1200° (приблизительно). При более высоких температурах перевешивает влияние кремнезема. При 1300° изокомы в значительной части области идут примерно параллельно кремнезему основанию треугольника *). Влияние отношения извести к окиси натрия отходит на второй план. При 1100° для стекол одинаковой вязкости наблюдается нечто вроде максимума содержания окиси кальция; за этим максимумом должно происходить очень сильное падение содержания кремнезема, если вязкость остается постоянной. Таким образом, в этой части области перевешивает влияние извести, причем вязкость увеличивается. На участке, где расположены вершины кривых, ясно заметно также, что возрастание содержания кремнезема за счет извести при неизменном содержании окиси натрия обуславливает понижение вязкости. Итак, рассуждая строго, нельзя вообще говорить об определенном влиянии какого-нибудь окисла на вязкость стекла; напротив, необходимо принять во внимание, что это влияние изменяется вместе с температурой и тем отношением, в котором данный окисел находится к остальным составным частям.

Работа Уошборна и Шельтона ¹⁾ позволяет сделать еще один важный вывод, а именно, о влиянии окиси алюминия. Путем сплавления с 5% Al_2O_3 , стекло состава: 72,25% SiO_2 , 13,93% Na_2O , 0,05% Fe_2O_3 , 0,76% Al_2O_3 , 12,06% CaO и 0,20% MgO , было доведено до общего содержания глинозема в 6%. Эта прибавка производит между 960° и 1300° очень сильное повышение вязкости, достигающее максимума при 1100°.

При этой температуре η возрастает с 4000 до 8000 $\frac{\text{дин. сек.}}{\text{см.}^2}$. Выше и ниже 1100 различие уменьшается, и при 960° вязкости бедного глиноземом стекла и стекла, содержащего 6% Al_2O_3 , делаются равными. Ниже этой температуры последнее стекло имеет даже меньшую вязкость.

Указанными работами исчерпываются точные данные о влиянии на вязкость отдельных веществ. Необходимо еще лишь указать на те необычайно низкие величины вязкости чистого борного ангидрида, которые были установлены Арндтом (Arndt) (см. стр. 75): прибл. 40 $\frac{\text{дин. сек.}}{\text{см.}^2}$ при 1000°; этот результат объясняет эмпирически установленный факт, что борный ангидрид сильно понижает вязкость.

Замечательные соображения высказал Фринк (Frink) ²⁾ относительно связи между вязкостью обрабатываемого стекла и теми явлениями, которые встречаются в производстве, главным образом при

¹⁾ I. c.

²⁾ Sprechsaal, 42, 611, (1911 г.).

^{*)} Т. е. стороне Na_2O-CaO ; параллельные ей линии характеризуются постоянным содержанием SiO_2 . Ред. перев.

формовке стекла. Мне кажется лишь, что в его воззрениях уделено слишком много внимания вязкости, тогда как другие важные свойства, как напр., поверхностное натяжение, остаются совершенно без внимания.

Другое важное исследование вязкости стекол принадлежит С. Инглишу (S. English)¹⁾.

Температуры размягчения и текучести (оплывания) определяются при помощи маленьких пирамид, применяемых аналогично „конусам Зегера“. Этим методом воспользовался Цшиммер (Zschimmer) для того, чтобы определить температуры размягчения большого числа стекол, причем были установлены температуры, лежащие между 665° и 865° . Грене (Grenet) употреблял маленькие призмы и принимал за температуру размягчения ту температуру, при которой происходило спадение призмы до половины своей первоначальной высоты. Этим способом он нашел для бутылочного стекла— 860° , для зеркального стекла из Сен-Гобена (St. Gobain)— 800° , борного ангидрида— 430° .

Температуры, при которых размягчение стекла становится очевидным, имеют особенное значение для отжига, так как при отжиге отформованных изделий каленица не должна достигать этой температуры. Вейдерт и Берндт (Weidert u. Berndt)²⁾ поместили в кизельгур (инфузорную землю) кубик со стороною в 25 мм. таким образом, чтобы диагональная плоскость была расположена вертикально. Та температура, при которой на полированных гранях кубика обнаруживались первые признаки остающейся приплюснутости, обозначается как „температура деформации“. Цшиммер³⁾ кладет один на другой две плоскопришлифованных и полированных пластинки и называет температурой „слипания“ ту температуру, при которой соприкасающиеся поверхности начинают сплавляться друг с другом. При этой температуре сплавившееся место представляется в отраженном свете как более темное, окруженное интерференционными кольцами, пятно. Так как температура „слипания“ зависит от времени, то для практических целей нагревают испытуемые стекла в течение 30 минут при определенной температуре („относительная точка слипания“). Применяя же различные времена нагревания, находят путем экстраполяции температуру, соответствующую бесконечно-долгому времени („абсолютная точка слипания“). Относительная температура слипания лежит в среднем приблизительно на 30° выше, чем ранее упомянутая температура деформации Вейдерта и Берндта.

Вейдерт и Берндт⁴⁾ означают как температуру „текучести“ (оплывания) ту температуру, при которой установленный таким-же образом, как для определения деформации, кубик настолько оплывает, что первоначальные его ребра становятся неузнаваемыми.

Деформация под нагрузкой изучалась Шаллером (Schaller) на тонких стеклянных нитях путем измерения скорости, с которой эти нити удлиняются в размягченном состоянии под влиянием растягивающего груза. Нагревание производится в электрической цилиндрической печи диаметром 50 мм и высотой 60 мм. Сверху и снизу печь закрыта шамотовыми пластинками, имеющими по середине отверстия для введения термоэлемента и стеклянной нити. Печь медленно нагревают, ежеминутно наблюдая температуру и удлинение нити (последнее при по-

¹⁾ J. Glass Techn. 8, 205, (1924 г.).

²⁾ Z. f. techn. Physik, 1, 51 (1920 г.).

³⁾ Silikat Zeitschr. 2, 129 (1914 г.).

⁴⁾ Z. f. techn. Physik, 1, 121 (1920 г.).

мощи зрительной трубы); наконец, наносят наблюдаемые значения в системе координат и устанавливают таким образом температуру, при которой нить удлинилась на 1 мм. в минуту. Нить отягощают грузом в 1, 10, 100 и 1000 гр. Температура, отвечающая скорости вытягивания в 1 мм. в минуту и полученная при нагрузке в 10 гр, называется „10 гр.—вязкостью“ и т. д. Таким образом были получены следующие величины:

Т а б л и ц а 9.

С о р т с т е к л а	Температура равных вязкостей при нагрузке в грам.			
	1	10	100	1000
Тюрингенское свинцовое стекло из Гунделяха	577	530	490	450
Иенское нормальное стекло 16 ^{III}	685	638	601	562
„ боросиликатное стекло для термометров, 59 ^{III}	733	679	645	615
„ стекло для трубок для сжигания 277 ^{III}	847	794	747	697

4. Поверхностное натяжение.

Все жидкости, предоставленные самим себе, стремятся принять шарообразную форму, или же, по крайней мере, сократить насколько возможно свою поверхность. Причина этого явления состоит в том, что в поверхности,

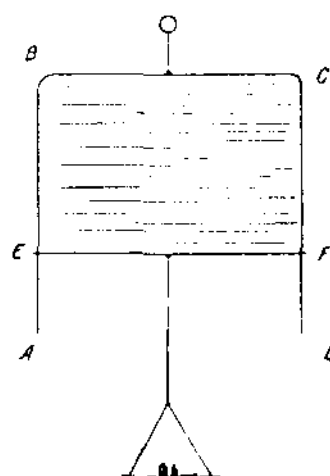


Рис. 46.

которой жидкость соприкасается с окружающей фазой напр. воздухом, существуют силы, действующие таким образом, как если бы поверхностный слой был растянутой упругой перепонкой, стремящейся стянуться. Эти силы мы называем „поверхностным натяжением“. Если дать жидкости очень медленно вытекать из узкой, тонкостенной трубки, то образуется постепенно увеличивающаяся капля. Жидкость держится поверхностным натяжением, точно висит в маленьком прикрепленном к концу трубки мешечке. Капля падает, как только поверхностное натяжение окажется более не в силах выдерживать ее вес. Таким образом, вес капли указывает нам на силу поверхностного натяжения. Однако, этот путь мало пригоден, как метод измерения („метод веса капли“).

Еще нагляднее следующий опыт (см. рис. 46): на подвешенной проволочной дужке ABCD мы получаем жидкую пленку—лучше всего это удастся сделать с мыльной водой. Эту жидкую пленку заставляем поддерживать проволоку EF, к которой привешивается легкая весовая чашечка; последняя позволяет нам менять нагрузку проволоки. Оказывается, что существует

некоторый предельный груз, дающий возможность довольно сильно растянуть пленку. Уменьшение этой нагрузки позволяет пленке сокращаться, а перегрузка ее разрывает. Таким образом, этот предельный груз уравнивает тянущее вверх поверхностное натяжение, будучи при том равен удвоенной величине последнего, так как в данном случае действуют обе поверхности пленки: и передняя, и задняя. Поверхностное натяжение действует на длине ТГ.

Размер его будет следовательно $\frac{\text{сила}}{\text{длина}}$, а единица в абсолютной системе мер $\frac{\text{дин}}{\text{см.}}$ *).

Действия поверхностного натяжения чрезвычайно многосторонни, а потому очень разнообразны и методы его измерения. Однако, лишь немногие из них пригодны для исследований стекла. В двух случаях ¹⁾ применялся вышеуказанный метод „веса капли“. Но при нем крайне трудно выполнимо основное условие: сохранить строго определенным то сечение, которое поддерживает отрывающуюся каплю, или, что то же, избежать наружного смачивания подводящей жидкостью трубки. Едва ли, поэтому, возможно достигнуть с этим методом точных измерений; для получения же сравнительных величин он очень удобен.

Тщательно изучившие проблему Уошборн и Либман (Libman; см. ниже), избрали метод погружения цилиндра, родственной методу прилипания пластинок и колец. Если приближать к поверхности жидкости строго горизонтальное нижнее основание цилиндра, вплоть до погружения его в жидкость, то в момент погружения возникает сила увлекающая цилиндр вниз. Поверхностное натяжение действует вдвойне внутри и снаружи, вдоль окружности основания цилиндра **). В противоположном направлении действует вес вытесненной погрузившимся цилиндром жидкости. Сила, измеренная при помощи очень чувствительного динамометра, представляет собою разность этих двух действий.

Из измеренных величин можно вычислить поверхностное натяжение в $\frac{\text{дин}}{\text{см.}}$.

Полученные Уошборном и Либманом результаты показывают, что этот метод дает очень точные величины.

Теперь возникает вопрос, как же проявляется поверхностное натяжение при работе со стеклом? Основным фактором является постоянное стремление

*) В оригинале единица пов. нат. всюду указана неправильно в виде частного $\frac{\text{дин}}{\text{см.}}$ вместо $\frac{\text{дин}}{\text{см.}}$. Если определять поверхностное натяжение, как касательную к поверхности силу,

приложенную к одному сантиметру линии раздела, то оно $= \frac{\text{дин}}{\text{см.}}$; если же определять его, как

свободную энергию одного кв. сантиметра поверхности жидкости, то единицей будет $\frac{\text{эрг}}{\text{см.}^2}$; при

измерении данного поверхностного натяжения в тех и других единицах, получаются величины разные

как численно, так и по размеру, т. к.: $\frac{\text{эрг}}{\text{см.}^2} = \frac{\text{дин} \times \text{см.}}{\text{см.}^2} = \frac{\text{дин}}{\text{см.}}$. Автор не пользуется ни тем,

ни другим выражением, а принимает за единицу поверхностного натяжения $\frac{\text{дин}}{\text{см.}}$. Вместо по-

следнего мы исправили всюду на $\frac{\text{дин}}{\text{см.}}$. Ред. перев.

¹⁾ Tillotson, а также Griffith; подробности см. ниже.

***) Цилиндр полый? Ред. пер.

поверхностного натяжения сделать свободную поверхность наименьшей, придать жидкости, если возможно, форму шара, который, как известно, имеет при данной массе наименьшую поверхность. Простейший случай: мы обрезаем стеклянную палочку; она имеет теперь острые, режущие края. Мы нагреваем ее на лампе, и как только стекло начинает размягчаться, края палочки округляются: начинает действовать поверхностное натяжение. Вначале стекло еще слишком вязко, но по мере того, как оно размягчается и приобретает меньшее внутреннее трение, поверхностный слой стягивается в шар, и соответственным образом сдавливает содержимое. Таким образом, этот процесс обуславливается взаимно противоположным действием поверхностного натяжения и вязкости.

Приведенный пример может дать повод предположить, что возможно высокое поверхностное натяжение является идеалом, к которому следовало бы стремиться. Это неверно. При изготовлении прессованием граненого изделия вязкость должна быть достаточно низкой, чтобы стекло могло заполнить форму. В этом случае поверхность имеет резко выступающие углы, т. е. является формой, совершенно противоречащей стремлению поверхностного натяжения. Чем больше поверхностное натяжение стекла, тем больше будет последнее сопротивляться заполнению сложной поверхностной формы: острые ребра не будут заполняться или будут округляться при вынимании из формы. Стекло же с меньшим поверхностным натяжением будет легко выполнять углы и ребра формы и обнаруживать лишь незначительное стремление изменять полученную поверхность. И действительно, мягкие стекла для прессования имеют наиболее низкие поверхностные натяжения (см. стр. 86).

Поверхностное натяжение сильно сказывается также и при вытягивании стеклянных палочек, трубок, цилиндров по способу Лубберса, оконного стекла по методам Фурко и Кольбэрна: оно вызывает стягивание поперечного сечения.

Выдувание стекла, особенно же изготовление шаров и полых предметов с тончайшими стенками, является самым поразительным явлением техники и ремесла. Едва ли нечто подобное по красоте возможно получить на других веществах: только мыльные пузыри не уступают произведениям стеклоделов. Мыльный пузырь состоит из тонкой жидкой пленки, поверхность которой огромна по сравнению с массой. Это возможно лишь при низком поверхностном натяжении последней, и действительно: мыло уменьшает поверхностное натяжение воды. Устойчивость же мыльного пузыря обуславливается вязкостью, которая возрастает при прибавлении мыла. Если же прибавить сахара или глицерина, то вязкость еще более увеличивается, и пленки делаются устойчивее. Последнему содействует также и то обстоятельство, что эти вещества понижают испарение.

Нужно заметить, что у чистых жидкостей низкое поверхностное натяжение не благоприятствует образованию больших, сильно развитых по сравнению с массой, поверхностей. Образование устойчивых пленок возможно не на чистых жидкостях с низким поверхностным натяжением, а на жидкостях, которые сами по себе (т. е. в чистом состоянии) имеют

высокое поверхностное натяжение, способное, однако, понижаться при растворении в жидкости небольших количеств других веществ. Для такого действия необходимы чрезвычайно малые количества прибавляемого вещества, которые одновременно повышают прочность пленки. Так, напр., Фрейндлих (Freundlich) ¹⁾ вычислил, что для получения прочной пленки с поверхностью в 1 кв. см. достаточно прибавить к воде $3 \cdot 10^{-7}$ гр. (т. е. одну десятиллионную часть трех граммов) пептона.

Нужно, однако, затем, принять во внимание, что понижение поверхностного натяжения происходит вследствие обогащения поверхности растворенными составными частями, скопляющимися здесь в более высокой концентрации, нежели внутри жидкости. (адсорбция). Т. к. для этого процесса необходимо хотя и короткое, но все же заметное, время, то свежесозданные поверхности будут в момент образования иметь другое, и притом, вообще говоря, более высокое поверхностное натяжение (I), чем более старые, у которых уже установилось равновесие с раствором (II). Поверхностное натяжение (I) называют „динамическим“, а (II)—„статическим“.

Приведем лишь немногие цифры ²⁾ для γ при комнатной температуре:

		Поверхностное натяжение	
		Статическое γ	Динамическое
		в дин. см	
Вода		75	75
Раствор олеата натрия	0,025% гр.	55	79
"	"	26	79
"	"	26	62
"	"	26	68

Перенесение всех этих явлений на стекло представляется чрезвычайно затруднительным. Тем не менее мы привели их, имея в виду использовать при дальнейшем исследовании этой важной части вопроса. Прежде всего, в сравнение с жидкостями, на которых изучены описанные явления, стекло представляется в высшей степени сложной системой. Едва ли можно заходить так далеко и ставить стекло в параллель к дисперсным системам, как это недавно сделал Траверс (Travers) ³⁾. Такие системы („гель“ и „золь“) неоднородны, не пусты оптически. Стекло же, напротив, — если отвлечься от искусственно вызванных или по ошибке появившихся выделений—представляет собою однородную фазу без характерных для дисперсной системы внутренних фазных границ. Более того,—можно принять, что, несмотря на существование в стекле значительных концентраций многих компонентов, в нем устанавливается одно общее поверхностное натяжение, почти аддитивно слагающееся из поверхностных натяжений отдельных составных частей. Это поверхностное натяжение может быть изменено, а именно понижено, незначительными количествами растворенных веществ. Последнее относится, главным образом, не к собственно составным частям стекла, а к веществам, лишь мало растворимым в стекле и находящимся в нем только в небольших количествах, как, напр., сульфат, поваренная соль, мышьяковокислый натрий. Тот факт, что стекло,

¹⁾ Freundlich, Kappillarchemie, I, изд., стр. 303.

²⁾ Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 47, 281 (1890 г.).

³⁾ Koll. Zeitschr. 28, 219 (1921 г.).

сваренное из сульфатной смеси, ведет себя при обработке иначе, чем содовое стекло того же состава, является непосредственно непонятным. Необъяснимо также сильное влияние на вязкость таких ничтожных количеств вещества, как то принимает Фринк (Frink)¹⁾, если только не возвращаться к выше уже отвергнутому допущению дисперсной двухфазной системы. (Сравни разжижение глины при прибавлении щелочей). Но как раз для поверхностного натяжения и является типичным влияние ничтожных загрязнений, а, с другой стороны, почти во всех технических случаях обработка стекольного сплава представляется ничем иным, как созданием поверхностей; по отношению к массе, эти поверхности чрезвычайно развиты и в жидком состоянии очень далеки от того равновесия, достичь которого стремится поверхностное натяжение. Таким образом, нет ничего невероятного в предположении, что действие сульфата обуславливается его влиянием на поверхностное натяжение.

При будущих работах следовало бы также принимать во внимание, что различие между статическим и динамическим поверхностными натяжениями может иметь практическое значение. Всякая обработка стекольного сплава, покуда она происходит, создает все новые поверхности; поэтому в некоторых случаях динамическое поверхностное натяжение могло бы играть большую роль, чем статическое. Таким образом, здесь перед нами лежит богатое поле для экспериментального исследования.

Что касается до измерений поверхностного натяжения стекла, то заслуживают упоминания лишь три работы. Тиллотсон (Tillotson)²⁾ работал по методу взвешивания капель (он плавил на паяльной лампе тонкие стеклянные палочки и определял вес падающих капель). Были исследованы только борные стекла, а именно содержащие Na_2O , PbO , или BaO . Во всех случаях поверхностное натяжение сначала возрастает от прибавления B_2O_3 к основному окислу, а затем, при избытке B_2O_3 , вновь понижается. Температуры не определялись. Величины γ изменялись от 60 до 125 $\frac{\text{дин.}}{\text{см.}}$.

Гриффит (Griffith)³⁾ исследовал стекло след. состава: 69,2 SiO_2 , 0,9 Na_2O , 12,0 K_2O , 4,5 CaO , 0,9 MnO , 11,8% Al_2O_3 , и притом тоже по методу взвешивания капель. Он нашел:

При температуре °C: 1100, 905, 896, 852, 833, 820, 801, 760, 745.

Поверхн. натяжение $\frac{\text{дин.}}{\text{см.}}$: 403, 418, 438, 436, 448, 436, 450, 446, 439.

Полученные значения чрезвычайно высоки и очень мало зависят от температуры.

Уошборн и Либмэн⁴⁾ исследовали по описанному выше вкратце методу погружения цилиндра те же самые стекла, для которых Уошборн и Шельтон (см. стр. 78) определили вязкость. Найденные значения были оценены тем же графическим путем и сделаны легко доступными для всесто-

¹⁾ Trans. Am. Cer. Soc. 12, 585 (1910 г.). Реферат в Sprechsaal, 42, 611, (1911 г.).

²⁾ J. Am. Cer. Soc. — Реферат в Sprechsaal, 44, (1911 г.).

³⁾ Phil. Trans. Roy. Soc. A. 221, 163 (1920 г.).

⁴⁾ Univ. Illinois, Eng. Exper. Stat. Bulletin, 140, 53 (1924 г.).

ронного употребления, как это указано выше по отношению к вязкостям. Для двух температур (1206° и 1454°) вычерчены линии одинакового поверхностного натяжения („изоэпитатические линии“), позволяющие определить поверхностное натяжение для каждого стекла. При 1206° Ц. величины изменяются между 150 и 170, а при 1454° —между 130 и 160 $\frac{\text{дин.}}{\text{см.}}$. При 1206° ясно выраженный минимум поверхностного натяжения ($150 \frac{\text{дин.}}{\text{см.}}$) соответствует приблизительно сплаву $22\% \text{ Na}_2\text{O}$, $10\% \text{ CaO}$ и $68\% \text{ SiO}_2$, т.е. лежит в области очень мягких стекол для прессования, тогда как γ твердых оконных стекол ($160\text{—}167 \frac{\text{дин.}}{\text{см.}}$) приближаются к наивысшим значениям γ , какие только наблюдали авторы. При возрастании температуры поверхностное натяжение падает, но зависимость его от температуры все же незначительна. В интервале от 1300° до 1500° γ почти линейно убывает с ростом T . Температурный коэффициент $-\frac{\Delta\gamma}{\Delta t}$ для одного из стекол был определен равным 0,061. Если вспомнить, как невероятно быстро, в сравнении с γ , убывает вязкость, то станет понятным, что при возрастании T мы должны дойти до такой температуры, при которой действие поверхностного натяжения перевесит влияние вязкости (температура оплывания, см. выше).

Как ни мало изменение поверхностного натяжения с температурой, все же те различия, которые обнаруживаются на одинаковых изделиях вследствие неодинаковости температур, дают себя знать, и особенно сильно, при изготовлении цилиндров по способу Любберса (Lubbers) (см. гл. IX).

При всех этих рассуждениях принималась во внимание лишь поверхность раздела между жидким и газообразным состояниями (стекло—воздух). Две соприкасающиеся жидкости также обладают ясно выраженным взаимным натяжением на своей границе, которое вызывает тем более резкое их разделение, чем это натяжение больше. Взаимно-растворяющиеся жидкости не обнаруживают никакого расслаивания, следовательно, для них натяжение на поверхности раздела равно нулю. До тех пор, пока две мягкие стеклянные палочки различного рода, не плотно соединенные друг с другом благодаря краткому соприкосновению, сохраняют свои собственные поверхности, они остаются не плотно приставшими друг к другу и могут быть разделены при помощи короткого удара. Если нагревать место соприкосновения в течение более долгого времени, то стекла сливаются, поверхность раздела исчезает, и они оказываются „сваренными“ посредством переходного слоя. Трещина появляется лишь благодаря натяжениям, возникшим вследствие неравномерного охлаждения или различия коэффициентов расширения.

5. Устойчивость и постоянство в отношении химических воздействий.

а) Общие замечания. Многие стекла не являются безгранично устойчивыми. Их поверхность подвержена более или менее глубоко идущему разрушению, которое, в случае очень плохих стекол, может привести к полному распаду. Главнейшим врагом стекол является вода, и, строго говоря, не су-

ществует ни одного стекла, на которое она не производила бы, по крайней мере, хотя весьма незначительного действия. Но практически такие изменения, в случае хороших стекол, не приходится принимать в расчет. На плохих же оконных стеклах действие влажности воздуха и дождя, усиливаемое теплотой и светом солнца, бросается в глаза. 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 похожий на перламутр отлив и блеск, которые мы часто наблюдаем на стеклах очень старых зданий, как равно на окнах конюшен, и которые являются для нас отличительным признаком античных стеклянных изделий, лежавших в течение многих столетий подряд в недрах земли. Но часто действие идет еще глубже. То сильное изменение, которое испытывает поверхность, разрывает верхние слои и вызывает образование тысяч тонких волосатых трещин в наружном слое стекла. Этот процесс идет дальше вглубь, непрерывно увеличиваясь во все стороны и в конце концов приводит к полному распаду стекла. У более удовлетворительных стекол требуется и более долгое время для возникновения ясных налетов. Их образованию содействует наличие большей влажности. Менее хорошие стекла, при лежании упакованными на складе, особенно легко подвергаются разрушению, т. к. бумага и солома притягивают влагу и переносят ее на стекло, а продукты распада впитывают со стекла в себя. ¹⁾ *)

Согласно частному сообщению Хейе (Heue) на имя Пазаурека (Pazaurck), в семидесятых годах п. с. имел место случай порчи ста ящиков оконного стекла, направленных из Бельгии в Остиндию морским путем; в то же время подобный же фабрикат, доставленный из Зильберберга (в Богемии), остался совершенно невредимым, несмотря на пребывание близ парового котла в течение нескольких месяцев водного пути.

Устойчивость стекол обнаруживается также и по склонности их к запыванию: чем ниже их качество, тем легче они пылятся. Это можно наблюдать на вставленных рядом стеклах.

Описанные процессы проявляются подобным же образом и у полого стекла и там имеют то же самое значение. Если плохие стекла и редки теперь,

¹⁾ На это действие оберточной бумаги, как мне кажется, не обращается достаточного внимания. Стекла, которые еще в достаточной степени удовлетворяют нормальным требованиям, могут испортиться при лежании в бумаге. У свинцового хрусталя может таким образом появиться „чувствительность к пятнам“ (см. стр. 103). Неизвестно, обнаруживает ли разная бумага в этом отношении различия. Мы нашли, что притяжение воды имеет след. размеры в зависимости от влажности:

При влажности воздуха в . . .	75%	89%	95%
для шелковой бумаги	9,1%	14,1%	17,9%
для бурой оберточной бумаги .	9,5%	14,1%	17,2%

²⁾ О влиянии бумажной упаковки на разрушение стекол см. работу G. Gehlhoff'a и R. Schmidt'a. Sprechsaal № 19—20 1927 г. Ред. перев.

то этого отнюдь нельзя сказать о работе прежних времен. Прогрессирующий распад старых стекол является источником постоянных забот для музейных управлений ¹⁾, которые заняты вопросом сохранения для нас наглядных доказательств художественно-промышленного творчества минувших поколений.

Пазаурек ²⁾ картинно описывает, как такие стекла плохого состава все более и более делаются жертвою терзающего их врага: „Сперва выступает из всех пор холодный пот, как будто бедное стекло само чувствует приближающийся конец: сильно соленая на запах и вкус жидкость выделяется из наружной поверхности изделия, а у предметов без крышек—также и на внутренних стенках. Затем на стекле появляется сыпь, оно становится мутно-молочным, и вскоре делаются заметными неправильные волосяные трещинки, опутывающие стекло, как паутина. Трещинки все более размножаются и углубляются, пока не появятся настоящие язвы, не начнут отслаиваться частицы эпидермиса, не возникнут сквозные трещины, и становящееся все более морщинистым стекло не подвергнется целиком разрушению“.

Присутствие влажности ускоряет подкрадывающуюся болезнь стекла также и при этом виде распада, и те обстоятельства, которые собирают, увеличивают и удерживают влагу на стекле, оказываются особенно опасными. Поэтому пыль и бумажная обертка являются завзятыми врагами больных стекол (см. выше).

Плохие полые стекла действуют разрушающе также и на их содержимое. В прежние годы слабая устойчивость бутылочного стекла неоднократно вызывала порчу содержащегося в нем вина, и особенно шампанского.

Причину почернения, обнаруживаемого некоторыми винами при стоянии на воздухе, также хотели видеть в недостаточной устойчивости бутылочного стекла. Это вполне возможно, так как щелочные растворы ³⁾ таннина окрашиваются на воздухе в темный цвет. Вместе с тем не исключена возможность, что вино, которое всегда содержит таннин, может перевести из стекла в раствор достаточное количество щелочей. Это объяснение не является единственным, т. к. вино может обнаруживать на воздухе явления потемнения и без содействия стекла. Кроме того, вино еще в самой бутылке должно бы приобрести плохой цвет и вкус, если бы оно растворило значительные количества щелочей. То же самое относится и к пиву, особенно к пастеризованному в бутылках. Плохие бутылки могут вызвать изменения цвета и здесь, особенно в случае светлого пива ⁴⁾.

Непрерывно растущее потребление минеральных вод, часто содержащих большое количество концентрации солей и столь любимый в Германии высокий процент углекислоты, предъявляет к стеклу повышенные требования. В еще большей степени относится это к стеклу, из которого вырабатывается химическая посуда. Здесь именно и можно наблюдать, как стекла, кажушиеся

¹⁾ F. Rathgen. Die Konservierung von Altertumsfunden. (Руководство Импер. Музеев, Берлин, 1898 г.).

²⁾ P a z a u r e k, Kranke Gläser, Mitt. des Nordböh. Gewerbemuseums (1903 г.).

³⁾ Нет необходимости предполагать раствор железа.

⁴⁾ Полноты ради назовем еще сочинение д-ра Ш у л ь ц е (Dr. W. Schultze) в Лизинге: „Warum Bier nicht aus Gläsern getrunken werden soll“, рекомендующего, в качестве лучшей питьевой посуды для пива, серебряные, внутри позолоченные бокалы. Mitt. der Versuchsstation für Brauerei. Wien. 1890 г.

совершенно неизменными при поверхностном рассмотрении, на самом деле подвергаются заметной порче от действия воды. Различия между стеклами особенно сильно бросаются в глаза именно в этой группе старых стекол. Аналитические определения становятся неправильными, благодаря загрязнению содержимого посуды составными частями стекла ¹⁾.

Всякий, кто работал на лампе с трубками, наблюдал, что старые трубки из обыкновенного посудного стекла делаются „шероховатыми“ при размягчении на огне. Это явление часто называют „расстекловыванием“, хотя в большинстве случаев оно имеет другое происхождение (см. стр. 58).

При долгом хранении поверхность стекла поглощает воду; при нагревании эта вода удаляется, вследствие чего поверхностный слой стекла сморщивается и покрывается тонкими трещинами, подобно тому, как лопается быстро высыхающий клей.

Рис. 47 представляет микрофотографию поверхности такой „старой“ трубки, которая стала „шероховатой“ при нагревании на лампе. Ясно видны трещины поверхностного слоя и разбросанные тут и там раковистые углубления, вырытые взрывами скопившихся пузырьков водяного пара.



Рис. 47. Подвергнутая нагреванию на лампе старая стеклянная трубка под микроскопом.

Все явления, обуславливающие собою недостаточную устойчивость стекла, сводятся, в сущности говоря, за счет действия воды. Но больший или мень-

ший вред, который разрушающее действие воды может причинить стеклу в свою очередь, обусловлен составом последнего. Поэтому, нам нужно более подробно заняться сущностью разрушающего действия воды на стекла и зависимостью его от состава стекла. Но прежде чем приступить к изучению явлений разрушения стекол, целесообразным будет рассмотреть методы, применяемые для испытания стекол на их устойчивость.

б) Методы исследования.

Первым методом, позволившим быстро судить о качестве стекол, был метод испытания Вебера (Weber) ²⁾, предложенный им по случаю конкурса. Он состоит в том, что тщательно очищенные алкоголем образчики помещаются на 24 часа под стеклянным колпаком над крепкой дымящейся соляной кислотой, а затем на 24 часа в закрытое помещение для испарения конденсированных частиц кислоты. В зависимости от боль-

¹⁾ Reinitzer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1894, стр. 573.

²⁾ Verhandlung. d. Ver. z. Beförder. d. Gewerbeff. 1863 г., 131, Dinglers Polyt. Journ. 1863 г. 129, 171.

шей или меньшей склонности стекол к образованию налетов, на них оказывается более или менее сильный белый налет, который у стекол, стоящих на границе пригодности, уменьшается до нежной пленочки становящейся незаметной у доброкачественных стекол.

Со времени Вебера методы определения устойчивости стекла подверглись многосторонней разработке. Прежде всего Милиус (Milius), с успехом посвятивший всю свою жизнь изучению данного вопроса, обогатил технику этой специальной области целым рядом ценных методов исследования. Так как все новейшие методы дают количественные результаты и так как вызывающие разложение влияния действуют на поверхности стекла, а глубже происходящие процессы исходят от нее же, то данные о степени разлагаемости нужно относить к единице поверхности. Образовавшаяся в процессе выработки стекла поверхность готового стеклянного изделия имеет не вполне одинаковые свойства с внутренними частями стекла, что обнаруживается на свежих поверхностях излома. Для испытания стекла пригодны оба рода поверхностей. Поверхности, приобретенные стеклом при формовке („формовые поверхности“), используются для испытания особенно часто у полых сосудов. Их поверхность (напр., у круглодонных колб, пробирок) легко может быть измерена. Свежие „поверхности излома“ вполне измеримой формы легче получить у листового стекла, чем у полого. Но обыкновенно они малы и у хороших стекол требуют очень чувствительных испытаний, к каковым принадлежит, собственно говоря, одна лишь иодэозиновая протрава Милиуса. Для других способов исследования свежие поверхности излома часто получают путем приготовления порошка или зерен. Измельченное стекло должно иметь зерна почти одинаковой величины, что достигается просеиванием его через два сита с различными, но не очень расходящимися по величине, отверстиями (у Милиуса, напр., 72 и 121 отверстия на кв. см.). Если определен уд. вес стекла и высчитано число зерен в 1 куб. см., то, предполагая, что кусочки имеют одинаковую величину и определенную форму (шара, куба), можно найти приблизительную величину поверхности. В этом методе содержится целый ряд неточностей. Так как форма частиц не может быть достаточно строго определена, то и измерение поверхности никогда не удастся произвести точно. Отклонения подсчета от действительности также очень не закономерны и могут достигать колебаний в 30% ¹⁾. Чтобы, не разрушая предмета, получить на полых сосудах свежие поверхности излома, по предложению Милиуса, ²⁾ чуть сдирают в каком либо месте внешнюю выпуклую поверхность. И так для исследования употребляются следующие поверхности:

А. Формовые поверхности.

В. Поверхности излома:

- а) поверхности излома пластин,
- б) формовые поверхности, содранные путем шлифования,
- в) порошки определенной величины зерна.

¹⁾ Kohlrausch, Ann. d. Phys. 44, 577 (1891 г.) Wolff, Zeitschr. f. angewandte Chem. 35, 138 (1922 г.).

²⁾ Zeitschr. f. angew. Chem. 34, 281 (1921 г.).

Явления распада, возникающие во время употребления стеклянных изделий, искусственно вызываются—в целях количественного распознавания и определения,—на полученных вышеописанным образом поверхностях тремя способами:

I. При помощи влажного воздуха или влажных жидкостей, которые сами по себе не разрушают сухого стекла (влажный эфир).

II. Водой при температурах ниже 100° .

III. Водой при температурах в 100° и выше (автоклавный метод).

Степень достигнутого разъедания может быть определена также различными методами.

1. В каждом из перечисленных трех способов разъедания стекла принципиально возможно определить величину воздействия по изменению веса (прибыль веса в случае I, убыль его во II и III). Это определение степени разъедания является неточным, т. к. 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 сильно сказывается при применении порошков и зерен.

2. Вызванная разъеданием потеря стекла в весе может быть охарактеризована количеством перешедших в раствор щелочей. Этот путь наиболее часто применяется и дает при правильном выполнении ценные результаты.

3. Переведенная разъеданием в раствор часть стекла собирается, выпаривается, высушивается и взвешивается. Этот способ может быть скомбинирован со 2 путем титрования определенной части раствора, или же способом I путем взвешивания высушенного после обработки образца.

Из этого обзора видно, что, смотря по выбору подвергаемых обработке поверхностей стекла, по способу разъедания и по методу оценки вызванного разрушения, существует большое разнообразие в путях определения устойчивости стекол. Но мы ограничимся изложением лишь тех методов, которые оказались на практике наилучшими. Эти методы всегда тесно связаны со специальным назначением рассматриваемых стекол.

А. I. Испытание готовых формовых поверхностей при помощи влажного воздуха применяется редко; преимущественно на оптическом стекле со шлифованными и полированными поверхностями. Количественного определения не производится, и степень разрушения оценивается по внешним признакам.

Цзиммер (Zschimmer)¹⁾ пытается подражать действию влажного воздуха, этого главного врага оптических инструментов. Повышением температуры он пытается достичь в течение короткого времени того же эффекта, который в действительности получается по истечении долгих периодов. Образцы стекла (круглые диски в 10 мм. диам.) прикрепляются своей шлифованной поверхностью к внутренней стороне плоско-отшлифованной крышки стеклянного ящика, наполненного обык-

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 11, 629 (1905 г.).

новенным атмосферным воздухом и могущего герметически закрываться. Стекланный сосуд имеет полуцилиндрическую форму, 160 мм. длины и 35 мм. в диаметре. Образцы стекол укрепляются рядами, и за их изменением можно следить при помощи микроскопа.

Ящик продолжительное время выдерживается при повышенной температуре. Рис. 48—51 изображают продукты выветривания, образовавшиеся в виде мелких капелек на различных оптических стеклах в течение восьми месяцев; увеличение 56-кратное. Этот метод превосходно выдержал испытание у фирмы „Шотт и товарищи“. Он обладает тем преимуществом, что делает возможной более быструю сортировку сте-

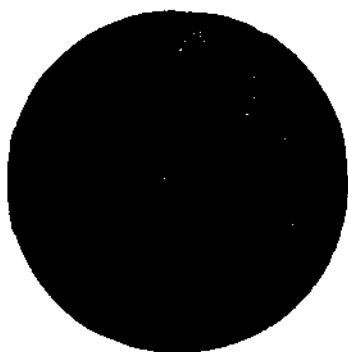


Рис. 48.
Боросиликатный крон 0 802

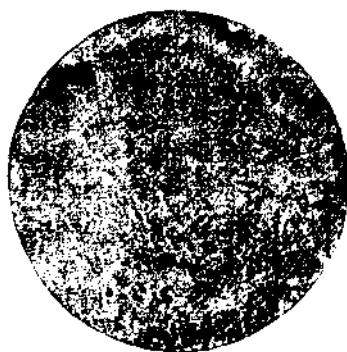


Рис. 49.
Крон для призм 0 3832

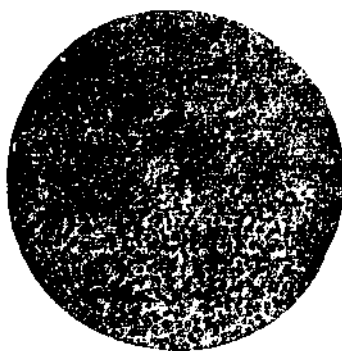


Рис. 50.
Боросиликатный крон 0 3453

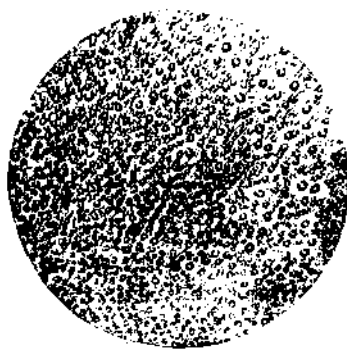


Рис. 51.
Силикатный крон 0 60

кольных масс, подвергаемых действию сходных с естественными, но в сравнение с ними значительно форсированных условий. Стекла, обнаруживающие при этом испытании незначительное образование капелек, и на практике являются особенно прочными.

Эльсден, Робертс и Джонс ¹⁾ (Elsden, Roberts und Jones) также исследовали толщину осадка, получающегося на различных оптических стеклах при обработке влажным воздухом; они работали с в высшей степени тщательно сконструированным аппаратом, строжайшим образом соблюдая все условия опытов, но существенно лучших результатов, чем Цшиммер, все же не получили. Из их результатов заслу-

¹⁾ J. Soc. Glass Techn. 92 (1919 г.).

живает, однако, внимания то, что они несколько резче, чем это сделано ниже (пункт В. I) по Милиусу, дифференцируют „естественную щелочность“ и „щелочность выветривания“.

Обработка готовой формовой поверхности при помощи влажного, содержащего иодеозин эфира имеет большое качественное значение (Милиус) ¹⁾.

А. II. Испытание водою готовых формовых поверхностей исследуемых образцов применяется преимущественно для посудного стекла. Оно производится при умеренных температурах, причем вода вливается в испытуемый сосуд. Определение потери в весе (следов., пункт А, II, 1), которым пользовались, например, Эмерлинг (Emerling) ²⁾ Фрезениус, (Fresenius) ³⁾, Вебер (Weber) и Зауер (Sauer) ⁴⁾, в настоящее время мало применяется. Более пригодно исследование перешедшей в раствор части вещества (прием А, II, 2). Образцовыми являются здесь в особенности данные Фёрстера (Förster) и Милиуса.

По исследованиям Фёрстера ⁵⁾ прежде всего необходимо удалить уже приставшие к стеклу продукты выветривания. Для этого сосуды в течение трех дней выщелачиваются много раз сменяемой водою. Для определения растворимой в воде части, их обрабатывают затем в течение недели холодной водою (20°), а потом горячей (80°) в продолжение трех часов. Т. к. при повышении температуры действие воды весьма сильно возрастает, то необходимо очень внимательно следить за постоянством температуры. При сообщении результатов должен быть точно указан способ их получения.

В случае крайне незначительного количества щелочей, их определение должно производиться колориметрическим путем ⁶⁾. „Полученные растворы встряхиваются с эфиром в делительной воронке и отделенный водный слой еще раз промывается эфиром. Интенсивность остающегося красного окрашивания определяется затем при помощи колориметра Вольфа“ ⁷⁾. В случаях более сильной разрушаемости стекла содержание щелочей определяется титрованием.

Для этой цели Милиус и Фёрстер ⁸⁾ применили титрование 0,001-нормальной кислотой с эфирным раствором иодеозина в качестве индикатора. Для приготовления 0,001-нормального раствора нужно употребить нейтрализованную воду, т. к. дистиллированная вода обыкновенно столь сильно загрязнена щелочными веществами, происходящими из сосудов, в которых она хранится, что это уже чувствительно мешает титрованию. В сосудах из хорошего стекла 0,001-нормальная кислота остается в течение некоторого времени неизменной. Подлежащий титрованию раствор переслаивается в маленькой стеклянке с притертой пробкой с приблизительно $\frac{1}{5}$ объема очень разбавленного эфирного раствора

¹⁾ Glasstechn. Ber. 1. 33, (1923 г.).

²⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 434, (1869 г.).

³⁾ Quantit. Analyse II, 6. издание, 1887 г., стр. 797.

⁴⁾ Z. f. analyt. Chem. 31, 425, (1892 г.).—Ber. d. d. chem. Ges. 25, 70, 1914 (1892 г.).

⁵⁾ Там же. 34, 381, (1894 г.).

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 1482 (1891 г.).

⁷⁾ Glasstechn. Ber. 1, 38 (1923 г.).

⁸⁾ Ztschr. f. Analyt. Chem. 34, 381, (1894 г.).

иодозина и взбалтывается. Щелочная вода извлекает иодозин из эфирного слоя, окрашиваясь при этом в красный цвет. Затем начинают прибавлять 0,001-норм. кислоту и встряхивают после каждой прибавки. Присутствующая щелочь нейтрализована в тот момент, когда водный слой как раз переходит из красноватого в бесцветный. Одному куб. сантиметру израсходованной 0,001-нормальной кислоты отвечает 0,031 mgr. окиси натрия (Na_2O), или соотв. 0,047 mgr. окиси калия (K_2O). Это титрование позволяет точно определить еще 0,1 mgr. Na_2O в 100 кв. см. воды.

Недавно Милиус рекомендовал титрование 0,001-нормальной соляной кислотой из бюретки с тонко оттянутым кончиком. Валькер (Walker) ¹⁾ титрует водную вытяжку из полых сосудов 0,02-нормальной серной кислотой также в присутствии $\frac{1}{10}$ объема эфирного раствора иодозина (2 mgr. на литр).

И при том, и при другом способе определения (в колориметре и титрованием), содержание щелочей выражают в 0,001-х долях mgr. Na_2O на 100 кв. см. поверхности стекла. Содержание могущих присутствовать K_2O , CaO и BaO остается, как таковое, неопределенным и заключается в общей щелочности раствора. Значение этого метода исследования состоит в том, что, основываясь на нем, Милиусу удалось построить классификацию стекол. Так как причиной выщелачивания щелочей, возможно, является гидролиз, то Милиус ²⁾ и называет свою классификацию „гидролитической классификацией сортов стекол“. Согласно этой последней, приведенные в нижеследующей таблице за № 10 категории устойчивости различаются по количеству щелочей, растворенному в определенные промежутки времени с площади в 100 см².

Т а б л и ц а 10.

К л а с с ы с т е к л а .	Количество щелочей (в 0,001-х долях mgr.), растворенное поверхностью в 100 кв. см. в течение:	
	7 дней при 18°.	3-х часов при 80°.
1. Неизменяемые водой стекла	0— 4	0— 15
2. Устойчивые стекла	4— 12	15— 45
3. Более твердые аппаратные стекла	12— 36	45—150
4. „ мягкие „	36—150	150— 600
5. Неудовлетворительные стекла	выше 150	выше 600

Описанное выше испытание, лежащее в основе этой классификации, было произведено с длингорлыми круглодонными колбами, вместимостью около 250 куб. см. Во многих случаях эта форма является нецелесообразной, а иногда она и совсем не может быть получена, напр.

¹⁾ Sprechsaal, 39, 128 (1906 г.)

²⁾ Ber. d. V. intern. Congr. f. angew. Chem. том I, стр. 683 (1903 г.) Sprechsaal, 1903 г. стр. 884, 924.

при маленьких опытных плавках. Тогда можно обойтись при помощи трубок, палочек, пластинок, поверхности которых легко могут быть измерены; после трехдневного холодного выщелачивания они подвергаются в течение 7 дней выщелачиванию в сосудах из платины, кварцевого стекла или хорошего фарфора водою при 18° , а затем в течение 3-х часов водою при 80° , как это предписывается условиями Милиуса-Фёрстерского испытания. В полученных таким образом растворах определяется содержание щелочей.

Чтобы упростить испытание в отношении продолжительности и выбора стеклянного предмета, Милиус ¹⁾ предлагает новую форму его. Применяются запаянные на одном конце трубки, и трехдневная предварительная обработка заменяется основательной чисткой. Затем непосредственно переходят к выщелачиванию в течение 3-х часов при 80° . Эта обработка повторяется от 3-х до 4-х раз, и каждый раз определяется содержание щелочей путем титрования с эфирным раствором иодоэзина. Уже первое выщелачивание ясно обнаруживает различия между стеклами. Но они выступают еще сильнее благодаря тому, что переходящие в раствор при 3-й и 4-й обработках количества щелочей у очень хороших стекол равны нулю, у средних весьма малы, а у плохих все еще составляют заметную величину. Милиус не привел эти испытания в непосредственную связь со своей „гидролитической классификацией“. Он указывает лишь, что те стекла, которые отдают со 100 кв. см. поверхности при первой трехчасовой обработке водою при 80° такие количества щелочей, для нейтрализации коих необходимо более чем 2 куб. см. 0,01-нормальной соляной кислоты, должны рассматриваться, как гидролитически-порочные“.

Милиус ²⁾ предложил еще колориметрическое испытание, при котором в качестве индикатора применяется фенолфталеин (так назыв. „фтало-красная проба“ („Phthalotprobe“). Для испытания служит 0,1 гр. фенолфталеина, взмученного в 1 литре дистиллированной воды. Приготовленные из исследуемых стекол пробирки наполняют этой эмульсией, взболтанной перед употреблением, и оставляют стоять при 80° . Чем хуже стекло, тем сильнее красное окрашивание, которое со временем становится все интенсивнее. В очень хорошем стекле суспензия остается еще бесцветной после 3 часов стояния. Для количественной оценки окраски применяется сравнение со щелочным раствором фенолфталеина (0,1 гр. фенолфталеина, в литре 0,1% раствора едкого натра); количество этого раствора, производящее при разведении до объема пробирки окрашивание, одинаковое с полученным в пробирке из исследуемого стекла, выражается в миллиграммах фенолфталеина. Этот метод уже потому „не претендует на большую точность“, что фенолфталеин является, как известно, чувствительнейшим индикатором для кислот, следы которых (CO_2 , SiO_2 , B_2O_3 и т. д.) мешают, таким образом, получению окраски. Недостаток также и тех количественных данных, которые позволили бы отнести при помощи этого метода данное стекло к тому или другому из классов, устанавливаемых „гидролитической классификацией“.

Кроме колориметрических и титриметрических методов для определения величины разведения водою, применялась также и электропроводность воды, налитой в сосуды из испытуемых стекол. Этим приемом пользовались Пфейфер (Pfeifer) ³⁾, Коль-

¹⁾ Glatt. Ber. I, 39 (1923 г.).

²⁾ Glatt. Ber., I, 36 (1923 г.).

³⁾ Ann. d. Phys., 44, 239 (1891 г.).

рауш (Kohlrausch ¹⁾), Хабер и Швенке (Haber u. Schwenke ²⁾). Метод этот был вытеснен прежде упомянутыми.

Способ А, II, 3, состоящий в том, что вещества, выщелоченные водою из формовых поверхностей стекла (чаще всего из посуды), определяются путем выпаривания и взвешивания, представляется нецелесообразным.

А. III. В случае очень хороших стекол, именно таких, которые приходят в соприкосновение с водою при более высоких температурах, желательно и испытание производить при повышенных температурах. Лучше всего пользоваться для этого почти совершенно наполненными водою и запаянными трубками. Такие трубки вставляются в предохранительные чехлы и нагреваются на кипящей водяной бане. Продолжительность испытания—5 часов. Затем трубка вскрывается, ополаскивается, и раствор титруется. Последующее накаливание в пламени обнаруживает степень наступившего разбухания.

Нецелесообразно производить испытание вышеуказанным способом при еще более высоких температурах (разъедание слишком сильно, чтобы быть определенным титрованием; различное действие внутри и снаружи, т. е. в местах соприкосновения с водою и с водяным паром). В этом случае стекло должно целиком находиться в воде. При такой обработке исчезает также различие между „формовыми поверхностями“ и свежими поверхностями излома, почему этот метод и изложен ниже, в пункте В. III.

В. I. Испытание на свежих поверхностях излома стекла имеет то преимущество, что при нем исключаются предшествующие, не поддающиеся контролю, влияния, и может быть точно измерена испытуемая поверхность. Чаще всего это испытание ведут при помощи влажного воздуха. Образцовыми в данном случае являются также исследования и методические указания Милиуса.

Главным средством для измерения степени разъедания является опять иодэозин. С целью вызвать ускоренное действие, для обработки стекла применяют влажный эфир. Уже очень давно было замечено, что уровни ватерпасов, геодезических инструментов и т. п. часто становятся негодными к употреблению из-за того, что стекло делается мутным и непрозрачным, т. к. на его внутренней поверхности появляются осадки. Более подробное исследование показало ³⁾, что причину этого зла следует искать в той воде, которая содержится в употребляемом для наполнения уровней эфире, и что вода сильно разлагает применяемые плохие стекла. Далее обнаружилось, что незначительное количество воды, содержащееся во влажном эфире, действует на все стекла соответственно их устойчивости, освобождая большие или меньшие, а у хороших стекол весьма незначительные, количества щелочей. Если привести поверхность стекла в соприкосновение с раствором иодэозина в насыщенном водою эфире, то вода освобождает на поверхности щелочь ⁴⁾. Эта последняя образует с иодэозином нерастворимую в эфире соль, которая остается

¹⁾ Ann. d. Phys. 44, 577 1891 г. Zeitschr. f. angew. Ch. 18 2 г., 85.

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 143 (1904 г.).

³⁾ Weber, Sprechsaal, 21, 34 и 441, (1888 г.). Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3448 (1888 г.). Mylius, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 8, 267 (1888 г.).

⁴⁾ Путем гидролиза силикатов и т. п. Ред. перев.

в виде осадка на поверхности стекла и окрашивает ее в красный цвет. Чем больше щелочи освободится, тем больше щелочной соли иодэозина сядет на поверхность стекла, тем более сильно будет эта последняя окрашена в красный цвет. Уже это испытание дает в интенсивности окраски грубое мерило качества стекла.

Действие иодэозинового эфира сказывается немедленно. Достаточно уже одной минуты, чтобы характерное для различных стекол действие успело отчетливо обнаружиться. Это испытание характерно для стекла, т. к. в указанное короткое время в реакцию успевает войти лишь та щелочь, которая находится в поверхностном слое в свободном состоянии или непосредственно доступна действию гидролиза. Поэтому Милиус обозначает то количество щелочи, которое в течение одной минуты подверглось действию влажного иодэозинового эфира, как „естественную щелочность“. Так как в течение более долгого времени влажный воздух производит более глубокое действие, то необходимо и это последнее количественно охарактеризовать при строго определенных условиях. Полученная таким образом щелочность называется „щелочностью выветривания“.

Для испытания различных сортов стекол на естественную щелочность и щелочность выветривания, их применяют в виде шлифованных и полированных пластинок 6 мм. толщины, 6 см. длины и 3 см. ширины; они надрезаются на остром краю и затем ровно надламываются. Эти обломки тотчас же погружаются на одну минуту (при 18°) в чувствительный эфирный раствор иодэозина (0,5 гр. иодэозина в 1 литре насыщенного водой эфира) и обмываются затем погружением в чистый эфир. Красный с зеленым блеском налет и здесь состоит из нейтральных щелочных солей иодэозина. Подлежащая точному измерению поверхность излома составляет обыкновенно лишь около 180 кв. мм., а расположенное на ней красящее вещество весит лишь несколько тысячных миллиграмма. Смыв его несколькими каплями воды, можно легко и надежно определить его количество при помощи маленького тигельного колориметра путем сравнения с красным стандартным раствором (0,0106 иодэозин-натрия в литре воды).

„Естественная щелочность“ и „щелочность выветривания“ выражаются в миллиграммах иодэозина, осевших при упомянутых условиях на одном квадр. метре поверхности излома. Основываясь на „щелочности выветривания“, наблюдаемой на свежих поверхностях излома, Милиус делит стекла на 5 классов, которые согласуются с упомянутой на стр. 94 более старой, „гидролитической классификацией“, характеризующей стекла тысячными долями миллиграмма Na_2O , отнесенными к 100 кв. см. поверхности. Когда величины „гидролитической классификации“ приведены к той же мере, как и щелочность выветривания¹⁾ они обозначаются термином „щелочность растворения“ (Lösungsalka-

¹⁾ В „гидролитической классификации“ количество щелочи выражено в тысячных долях mgr. Na_2O на 100 кв. см. поверхности. Чтобы быть сравнимыми со щелочностью выветривания, эти данные должны быть пересчитаны на миллиграммы иодэозина, отнесенные к 1 кв. метру. Т. к. 1 mgr. иодэозина = 13,8 mgr. окиси натрия, а 1 кв. метр = 10.000 кв. см., то, чтобы стать сравнимой со щелочностью выветривания, величина гидролитической классификации должна быть умножена на

$$\frac{1 \cdot 13,8 \cdot 10000}{1000 \cdot 100} = 1,38$$

lität). По существу это те же „гидролитические щелочности“, но благодаря измененной мере, они в 1,38 раз больше, чем те же величины „гидролитической классификации“ (см. стр. 94).

Таблица 11.

Класс	Название класса стекол	Щелочность выветривания на поверхностях излома в мгр. иодозина на м ²	Щелочность растворения	
			2. Вытяжка 7 дней при 18°; мгр. иодозина на м ²	3. Вытяжка 3 час. при 80°; мгр. иодозина на м ²
I	Неизменяемые водою стекла.	0—5	0—5	0—20
II	Устойчивые стекла	5—10	5—16	20—61
III	Более твердые аппарат. стекла.	10—20	16—49	61—202
IV	Более мягкие аппарат. стекла.	20—40	49—202	202—809
V	Порочные стекла	выше 40	выше 202	выше 809

Мы видим, что действие воды и влажного воздуха на хорошие стекла мало отличаются друг от друга. Но чем менее устойчивыми делаются стекла, тем больше становятся различия между „щелочностью выветривания“ и „щелочностью растворения“.

Если нужно исследовать свойства внутренних частей стеклянного изделия, не разрушая его (большие стеклянки, колбы, стаканы, приборы Киппа, оконные стекла и т. д.), то по предложению Милиуса прибегают к сдиранию поверхности, чтобы сделать доступными внутренние слои стекла. При помощи букового пестика и смешанного с парафиновым маслом алунового порошка сдирают маленькую поверхность, на которую, как и при свежих поверхностях излома, действуют эфирным раствором иодозина. 2 кв. сантиметра протравленного участка употребляют для колориметрического исследования. Результат выражают, в соответствии с естественной щелочностью и щелочностью выветривания, в миллиграммах на кв. метр поверхности стекла. Благодаря шероховатой поверхности, величины получаются уже в шесть раз большие, чем те, которые наблюдаются для этого же стекла на острых поверхностях излома. Этот метод слишком сложен, чтобы найти всеобщее применение. В подходящих случаях полые стекла исследуются растворением водой непосредственно на выдутых поверхностях (см. выше).

Эти приемы исследования вырабатывались и совершенствовались Милиусом в течение долгих лет; по этому поводу им было напечатано большое число работ, из которых новейшие превосходят более старые. Многократно издавались сводки, в которых приведены точные указания относительно осуществления различных способов исследования. В особенности надо указать на более новые работы.

Über Entstehung und Veränderung von wasserhaltigem Glas (mit Groschuff.). Zeitschr. f. anorg. Ch. 55, 101 (1907 г.).

Über die Verwitterung des Glases, Sprechsaal 1908 г. 390, 402, 418. Deutsche Mechanikerzeitung, 1909 г. 1, 13, 21, 33, 41.

Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. II. Zeitschr. f. anorg. Ch. 67, 200 (1910 г.).

Über die Verwitterung des Glases. Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2130, (1910 г.); Sprechsaal, 43, 594 (1910 г.).

Über die Verwitterung des Glases II. Deutsche Mechanikerzeitung, 1910 г. 201.

Die hydrolytische Klassifikation und Prüfung der Glasarten mit Jodeosin. Silikatzeitschrift 1, 1, 25, 45 (1913 г.).

Thüringer Glas, Glastechn. Berichte, 1, 33 (1923 г.).

Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. Zeitschr. f. anorg. Ch. 55, 233, (1907 г.).

В. II. Выщелачивание обыкновенных поверхностей излома водою ниже 100° не применялось до сих пор для испытания стекла. Наоборот, этот способ исследования часто употреблялся на стеклянных порошках с определенной величиной зерна. Как было упомянуто (см. стр. 91), этот метод имеет тот недостаток, что участвующая в опыте поверхность известна очень неточно. Однако, его преимуществом является возможность применять большие поверхности при относительно малых количествах стекла и тем самым получать сравнительно большое количество перешедшего в раствор вещества. Благодаря этому становится возможным определять, а часто и найти количество не только растворенной щелочи, но также и других перешедших в раствор составных частей стекла. Эти причины неизменно побуждали авторов избирать данный метод при тех исследованиях, которые имели целью не испытание технически изготовленных стекол, а разъяснение влияния различных окислов, входящих в состав стекла в различных количественных отношениях. При этом постоянно наблюдалось, что для однообразно-проведенных серий опытов получаются очень хорошо сравнимые величины. Всестороннему использованию этих опытов мешает, однако, то обстоятельство, что ни разу еще не было установлено, хотя бы грубое, соотношение между ними и данными выше классификациями стекол.

Уже Шварц ¹⁾ пользовался относящимся сюда методом, с тем, правда, отличием, что вместо воды он применял 10% соляную кислоту.

Весьма точные указания относительно метода дали Милиус и Фёрстер (Mylius und Förster) ²⁾ в своем исследовании о растворимости калиевых и натриевых стекол в зависимости от изменяющегося содержания извести (см. стр. 109). Стекланный порошок отсеивается между ситами с 72 и 121 отверстиями на 1 кв. см. ³⁾. Для того, чтобы у стекла различного состава получить, по возможности, постоянную поверхность, количество стекла берут не в виде неизменного объема, а по весу и в таком размере, который отвечает объему 20 гр. иенского нормального термометрического стекла. (уд. вес = 2,584); таким образом, если S_n есть удельный вес исследуемого стекла, то следует брать $20 \cdot \frac{S_n}{2,584}$ гр. этого стекла. Определенное таким способом количество стеклянного порошка нагревают в течение 5 часов на кипящей водяной бане с 70 куб. см.

¹⁾ См. стр. 108.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Ges. 22, 1104 (1889 г.).

³⁾ Относительно размеров сит см. главу 2, II, 2 (Измельчение), табл. 57.

свободной от CO_2 воды в колбочке, снабженной обратным платиновым холодильником. Раствор отфильтровывают и в 60 куб. см. фильтрата определяют растворенные составные части; сумма их и характеризует растворимость данного стекла.

Я сам употреблял этот метод и получал сравнительно хорошие результаты. При достаточной концентрации можно было титровать щелочь в 30 куб. см. фильтрата, а в других 30 куб. см. определять путем выпаривания и взвешивания общий остаток. Зерно, остающееся между ситами с 72 и 121 отверстиями на 1 кв. см., является слишком крупным; при приготовлении его получается очень много остатков, и расходуются большие количества стекла. Поэтому мы недавно перешли к более мелкому зерну, а именно, к остающемуся между ситами с 900 и 2500 отверстиями на 1 кв. см. Эта величина зерна является более экономичной и дает хорошие результаты.

При своем исследовании над оптическими стеклами Педдль (Peddle) ¹⁾ пользовался этим же методом порошков, введя в него незначительные изменения. Сухой стеклянный порошок просеивается через сито с 150 дырами на кв. см.; 5 грамм просеянного порошка нагреваются в течение часа в платиновой чашке с 100 куб. см. воды при 80°. Нерастворенный порошок отфильтровывают и титруют фильтрат серною кислотой. Результат выражается в миллиграммах растворенной щелочи на 100 грамм стекла. У наилучшего оптического стекла на нейтрализацию не должно расходоваться больше, чем 200 mgr. H_2SO_4 на каждые 100 гр. стекла; стекло совершенно непригодно, если расход превышает 1000 mgr. H_2SO_4 . Основываясь на своих опытах, Педдль приходит к выводу, что для общих исследований выщелачивание превращенного в порошок стекла дает наилучшие результаты.

Тэрнер (Turner) ²⁾, в своей критике методов испытания устойчивости стекла, в которой оставлены, правда, без внимания методы Милиуса, также предлагает, наряду с выщелачиванием формованных поверхностей, и применение порошков. Он рекомендует величину зерна, соответствующую ситам между 20 и 30 отверстиями на дюйм. Пыль должна быть удалена путем промывания алкоголем (очень важно!). Поддерживая объем постоянным, кипятят 10 гр. зерен в 500 куб. см. воды (5 гр. — в 250 куб. см.); лучше всего поместить их в сеточку из платиновой проволоки. Степень разложения определяется или как общая потеря в весе, или по общему количеству растворившейся щелочи. При более точных исследованиях раствор должен быть выпарен в платиновой чашке и взвешен после слабого прокаливании. Отпадающие вследствие выветривания чешуйки нужно взвешивать по возможности отдельно.

В. III. Выщелачивание поверхностей излома при температуре выше 100° (Автоклавный метод) имеет то преимущество, что для него требуются сравнительно маленькие поверхности. Поэтому здесь можно не ограничиваться применением одних порошков, а употреблять также маленькие, легко измеримые кубики, короткие отрезки стеклянных палочек и трубок. У всех этих форм поверхность может быть измерена. Кроме того, здесь имеется то преимущество, что испытываемые куски совершенно покрыты водою. Но нужно не забывать, что действие последней в данном случае настолько сильно, что оно уже более не соответствует требованиям нормального обихода. Несмотря на это,

¹⁾ Trans Opt. Soc. 23, № 2 (1921—22 г.); Sprechsaal 55. 195 (1922 г.); Journ. Soc. Glass Techn. 5, 195 (1921 г.).

²⁾ J. Soc. Glass Techn. 30 (1922 г.). Реферат в Glast. Ber. 1, 147 (1923 г.).

в последнее время довольно часто пользуются указанным методом, так как он дает в короткий срок очень сильные эффекты распада и допускает анализ вытяжки даже при незначительных количествах очень устойчивых стекол. Здесь особенно мешает обильное появление чешуек выветривания, которые частью отпадают, а частью остаются приставшими к стеклу, затрудняя тем самым сравнение. Несмотря на эти недостатки, автоклавный метод ценится многими именно вследствие тех поразительных, бьющих в глаза эффектов, которые он вызывает в течение короткого времени. Но все-таки его следовало бы применять лишь для особенно устойчивых стекол. В этом случае он очень пригоден; при его помощи удалось обнаружить еще довольно отчетливые различия среди тех стекол, которые Милиусовская гидролитическая классификация объединяет в одну группу „неизменяемых водой стекол“. Благодаря своим более резким эффектам, описываемый метод сделал также возможным определение тех количеств кремневой и борной кислот, которые переходят в раствор из наилучших стекол. Такое определение важно потому, что как раз те стекла, которые оказываются вполне устойчивыми при чисто алкаиметрическом испытании, часто отдают в раствор значительные количества борной кислоты. Автоклавный метод употребляется также для испытания стекол, применяемых при более высоких температурах, как, напр., сосуды для стерилизации, водомерные трубки и т. д. Я сам с пользою применял его на очень устойчивых стеклах и убедился в существовании упомянутых преимуществ.

Для выполнения испытания важно иметь строго постоянную скорость нагревания и точно выдерживать температуру или соотв. давление, которые, впрочем, могут быть выбраны разными для различных классов стекол. Применение порошков и зерен не рекомендуется; как то упомянуто выше, заслуживают предпочтения легко-измеримые поверхности. Образец помещается в серебряный тигель, обливается водой и ставится в наполненный водой автоклав. После достижения максимальной температуры или после того, как температура была выдержана в течение определенного времени, автоклаву дают охладиться. Содержимое тигля фильтруют; для этого очень удобны тигли с пористым дном, изготовляемые Государственной Фарфоровой Мануфактурой в Берлине. Фильтрат доводится до определенного объема, и известная часть его оттитровывается; другая часть выпаривается, и путем взвешивания определяется общее количество растворенного вещества. В этой части определяют SiO_2 , B_2O_3 , а также могущие быть CaO , BaO . Остаток высушивают и взвешивают. Потеря в весе также является характерной. Результаты выражаются в миллиграммах на кв. см.

Автоклавный метод употребляется также и на тюрингенских заводах. Фирма Грейнер и Фридрихс в Штюттербахе (Greiner u. Friedrichs — Stützerbach)¹⁾ применяет, как способ испытания, определение потери в весе при нагревании в течение 3-х часов с водой в автоклавах при различных температурах. Рис. 52 показывает различия в действии на разные стекла при 250°.

В Англии также сильно интересуются автоклавным методом; особенно стоит за его преимущества Бэйли (Baillie)²⁾. По его мнению, данные, выведенные из алкаиметрических определений потери в весе и общего количества перешедшего в фильтрат вещества, согласуются

¹⁾ Каталог фирмы; „Chemische Normalgeräte“, Stützerbach, 1921 г.

²⁾ J. Soc. Glass. Techn. 6, 279 (1922 г.). — Перепечат в Glast. Ber. 1, 147 (1923 г.).

между собой и идут параллельно эозиновой пробе Милиуса. Тэрнер¹⁾ оспаривает это, возражает против широкого применения автоклавного метода и допускает его лишь для испытания водомерных трубок и тому подобных стекол. Уитзей (Withey)²⁾ также критикует этот метод и требует, чтобы испытание производилось при различных давлениях, если нужно достичь этим способом правильного сравнения стекол.

Особые методы исследования применяются в тех случаях, когда должно быть испытано действие не воды, а других определенных реагентов. При этом пользуются непосредственно полыми сосудами (круглодонными колбами) и определяют взвешиванием потерю вещества, как это делал Фөрстер (Förster)³⁾. Недавно Тэрнер⁴⁾ предложил подвешивать стеклянные диски (напр., вырезанное и отполированное на краях доньшко колбы) в стакане, содержащем 500 куб. см. реактива, и кипятить, поддерживая уровень жидкости постоянным в течение 6 часов в случае воды и соляной кислоты и 3 часа в случае щелочного раствора. Общая поверхность должна составлять от 80 до 100 кв. см. Мерию разъедания служит потеря в весе.

Особого приема испытания требует, далее, склонность к образованию пятен, наблюдающаяся у шлифованных и полированных оптических стекол, которые при слабой способности к выветриванию часто покрываются пятнами от соприкосновения с некоторыми агентами (потные пальцы, вар, гипс). Вообще говоря, здесь дело идет о действии кислоты. Поэтому Цшиммер (Zschimmer)⁵⁾ производит испытание, нанося каплю 0,5%-ного раствора уксусной кислоты, к которой прибавлено 0,05% глицерина.

По истечении 24 часов капля смывается и стекло высушивается. Чувствительность, если она имеется, обнаруживают по интенсивности пятна. Таполь (Tapol)⁶⁾ производит испытание также на чувствительность к кислоте, но его метод имеет более количественный характер. 1 куб. см. стеклянного порошка, с зернами величиной от 0,15 до 0,3 мм., отмеряется при встряхивании в маленькой мензурке, помещается в стакан емкостью 80 куб. см., обливается 10 куб. см. 0,1-нормальной соляной кислоты и оставляется стоять на 2 часа. Затем прибавляют 1—2 капли раствора метил-оранжа и, не фильтруя, делают раствор щелочным, путем прибавления отмеренного количества 0,1-нормального едкого натра;

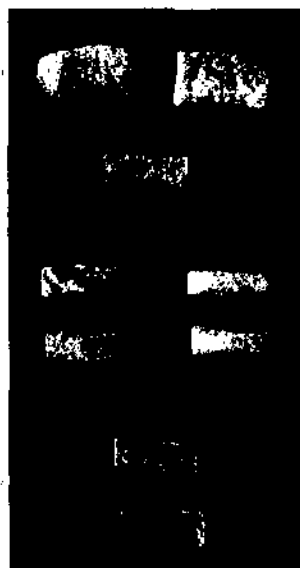


Рис. 52. Действие автоклавной обработки.

¹⁾ Дискуссия по поводу сообщения: Hodkin und Turner, Angriff von Wasser und Dampf unter Druck auf Natron-Kalk-Silikatgläser. J. Soc. Glass Techn. 6. 307 (1923 г.). Referat Glastechn. Ber. 1, 144 (1923 г.).

²⁾ J. Soc. Glass Techn. 6, 289 (1923 г.).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2494 (1892 г.).—Z. f. analyt. Chem. 33. 299 (1894 г.); там-же 33. 322 (1894 г.).

⁴⁾ J. Soc. Glass Techn. 6. 30. (1922 г.).

⁵⁾ Z. f. Instrumentenkunde 1903 г. стр. 55.

⁶⁾ Glastechn. Ber. 1, 97 (1923 г.).

наконец, обратно оттитровывают избыток щелочи. Чувствительность к пятнам выражается в куб. сантиметрах нейтрализованной стеклом 0,1-нормальной соляной кислоты. Результаты совпадают с оценкою по способу Цшиммера. Была предложена след. классификация стекол в отношении чувствительности к пятнам: класс А: один куб. см. стеклянных зерен нейтрализует 0,0 — 0,1 куб. см. 0,1 - нормальной кислоты; класс В: 0,1—0,4 куб. см.; класс С: 0,4—1 к. см.; класс D: 1—3 к. см.; класс Е—более трех куб. см.

При этом испытании не принимается во внимание, что чувствительность к пятнам часто вызывается воздействием кислоты на окись свинца (см. стр. 87 и 152).

с) Явления распада. Необходимо более подробно рассмотреть те процессы и явления, которые разыгрываются при распаде стекла. При этом мы исходим из так назыв. „растворимого стекла“, т. е. из такого сорта стекла, который целиком растворяется в воде и обнаруживает, таким образом, явления распада наиболее сильно.

Под растворимым стеклом¹⁾ понимают очень похожие на технические стекла, стеклообразно затвердевшие массы, получаемые сплавлением щелочей и кремнезема. При надлежащей обработке они, однако, нацело растворяются в воде. Смотря по тому, какая щелочь — едкий натр или едкий кали — служили для их изготовления, различают натриевое и калиевое растворимое стекло. С химической точки зрения растворимое стекло часто рассматривается, как определенные силикаты, вроде Na_2SiO_3 и K_2SiO_3 . Между тем, изготовляемое в технике растворимое стекло содержит обыкновенно значительный избыток кремнезема, по большей части от 3 до 4 молекул SiO_2 на одну молекулу Na_2O или соотв. K_2O . В продажу растворимое стекло обычно поступает в виде раствора, представляющего собой сиропобразную жидкость удельного веса 30—35 Вё.

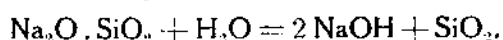
Такой раствор получается не сразу. Для этого необходимо длительное кипячение измельченного растворимого стекла с водой. На практике раствор готовится путем кипячения под давлением в автоклаве.

Процессы растворения будут наиболее ясны, если рассматривать отдельно натриевое и калиевое растворимые стекла. Рассмотрим сперва натриевое. Милиус и Фёрстер нашли, что при стоянии смеси из 18,5 гр. измельченного растворимого стекла и 70 куб. см. воды в течение 9 дней при 20°, в раствор перешло 0,73% взятого стекла; при трехмесячном стоянии в тех же условиях растворилось 0,81%. При этом поверхность стеклянного порошка была, по меньшей мере, равна 8 кв. метрам. Существенно то, что перешедшее в раствор вещество совершенно не отвечало по своему составу стеклу: растворимое стекло содержало 3,2 молекулы SiO_2 на 1 молекулу Na_2O , а растворенная часть — 0,32 молекулы SiO_2 в первом опыте и 0,55 мол. SiO_2 во втором на 1 мол. Na_2O . Таким образом, в раствор переходит больше окиси натрия, чем кремнезема и остаток обогащается этим последним. При достаточной обработке растворимого стекла водою из него можно извлечь всю содержащуюся в нем окись натрия, причем остается чистая кремнекислота.

¹⁾ Herm. Mayer, Wasserglas (Sammlg. Vieweg, in Vorbereitg. 1925 г.).

Таким образом, процесс растворения растворимого стекла представляет собою нечто совсем другое, нежели растворение в воде постоянного по отношению к ней тела, напр., сахара.

Растворимое стекло разлагается в смысле уравнения:

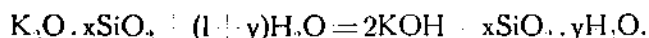


Невозможно, однако выщелочить из растворимого стекла чистый едкий натр: в образующейся натриевой щелочи растворяется кремнекислота, и при этом тем в большем количестве, чем продолжительнее действие воды, чем выше температура и чем более концентрирован раствор. Таким образом, получаемый в технике раствор растворимого стекла обязан своим возникновением вторичному действию на кремнекислоту освободившегося едкого натра.

Калийное растворимое стекло оказывается еще более непостоянным. Растворимость кремнекислоты в калийной щелочи больше, чем в едком натре, и потому получающиеся здесь растворы, при прочих равных условиях, богаче кремнекислотой, хотя действие воды в целом совершенно аналогично случаю натриевого стекла, т. е. прежде всего здесь тоже освобождается едкий кали. Жадность, с которою вода действует на калийное растворимое стекло, обнаруживается в явственном выделении теплоты.

Милиус и Фёрстер ¹⁾, на опытах которых мы в данном случае основываемся, наблюдали, что густой кисель из растворимого калийного стекла формулы ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$) и воды сам собою нагрелся в течение четверти часа на 14° ; если растворимое стекло нагревалось с небольшим количеством воды до 55° , то температура смеси в несколько минут поднималась до 80° , т. е., на 25° . Здесь становится также особенно ясным, что наблюдаемые явления протекают с поглощением воды стеклом. Так, в последнем из упомянутых опытов кисель в десять минут затвердел в однородную массу, да и вообще из смесей растворимого калийного стекла и воды получаются в течение 1—2 дней твердые, как камень, стеклообразные массы; при сильном нагревании из них удаляется вода, содержание которой доходит до 50%, причем этот процесс сопровождается сильным вспучиванием вещества.

Итак, мы должны представить себе, что при действии воды эта последняя внедряется в вещество растворимого стекла, что происходит его „разбухание“, причем вода присоединяется к окислам, гидратирует их. Однако, такой процесс невозможен без расщепления находящихся в растворимом стекле силикатов. Совершенно так же, как протекающий в растворе процесс, мы символизируем химической формулой, мы можем изобразить уравнением и процесс внедрения воды в твердое вещество:



Следовательно, действие воды как в растворе, так и в твердом веществе стекла, приводит к разложению силикатов. Такое распадение солей при действии воды на кислоту и основание мы называем гидролитическим расщеплением.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1, 1098 (1889 г.).

Соли сильных кислот и сильных оснований, так называемые „нейтральные соли“ (напр., поваренная соль, селитра, сернокислый натрий, хлористый калий и т. д.), этому расщеплению не подвергаются. Но если соль содержит остаток слабой кислоты или слабого основания, или оба вместе, то расщепляющее действие воды будет более или менее сильно сказываться. Уксуснокислый алюминий, являющийся солью очень слабого основания $Al(OH)_3$ и уксусной кислоты, которая не принадлежит к числу сильнейших кислот, в водном растворе отчасти расщеплен гидролитически: некоторая часть растворенного вещества разложена на свободные кислоту и основание. Т. к. при расщеплении возникают эквивалентные количества кислот и оснований, а уксусная кислота является довольно сильной кислотой, то кислотный характер перевешивает: раствор уксуснокислого алюминия имеет кислую реакцию, окрашивает синюю лакмусовую бумагу в красный цвет и кисловат на вкус. Сода, т. е. соль сильного основания $NaOH$ и слабой угольной кислоты, также расщепляется гидролитически, но здесь перевешивает щелочной, основной характер. Водные растворы соды имеют основную реакцию, окрашивают красный лакмус в синий цвет и щелочны на вкус.

Кремневая же кислота является чрезвычайно слабой кислотой. К сожалению, мы не имеем для нее численных данных, но достаточно будет знать, что угольная кислота вытесняет ее из растворов силикатов. Таким образом, она еще более слаба, чем угольная, и мы должны отнести ее к числу самых слабых кислот, какие только мы знаем. Если, несмотря на это, при сплавлении стекол вытесняются из их солей более сильные кислоты, как, напр., угольная и серная, то это, как мы увидим, имеет другую причину. Твердо установлено, что „кремнекислота является очень слабой кислотой, и вследствие этого водные растворы ее солей сильно гидролитически расщеплены“. Это вытекает из незначительных теплот нейтрализации¹⁾, которые наблюдаются при соединении кремнекислоты с едким натром и которые, даже при больших избытках $NaOH$ или SiO_2 , очень далеки от теплот нейтрализации, наблюдаемых при образовании так называемых нейтральных солей. Это обнаруживается, далее при определении точек замерзания²⁾ растворов растворимого стекла, где отдельная молекула соли проявляет сложное действие, указывающее на расщепление³⁾. Такие же результаты дают и опыты для определения электропроводности растворов силиката натрия⁴⁾.

Эти факты были прекрасно дополнены обширными исследованиями Морей (Morey)⁵⁾ над системой $H_2O - K_2SiO_3 - SiO_2$, охватывающими большой температурный интервал (от 200° до 1000°C). При более высоких температурах и соответствующих им упругостях водяных паров, растворы силикатов сильно концентрированы, имеют высокое содержание силиката и, потому, представляют собою содержащие небольшие количества воды сплавы; поэтому ряд калийных силикатов (K_2SiO_3 выше 610°; $K_2SiO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ между 370° и 610°; $K_2SiO_3 \cdot H_2O$ между 200° и 370°; $K_2Si_2O_5 \cdot H_2O$ между 280° и 405°; $K_2Si_2O_5$, $KHSi_2O_5$ между 420° и 515°)

¹⁾ Thomson, Thermochemische Untersuchungen. Stuttgart, 1906 г., стр. 64.

²⁾ Kahlenberg u. Lincoln, Journ., phys. Chem. 2. 77 (1898 г.).

³⁾ См. эту книгу, стр. 7.

⁴⁾ Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. 773 (1893 г.); Kahlenberg u. Lincoln, Journ. phys. Chem. 2. 77 (1898 г.).

⁵⁾ Morey u. Niggli, J. Chem. Soc. 35. 1086 (1913 г.); Morey, J. Am. Chem. Soc. 36. 215 (1914 г.); Z. f. anorg. Chem. 86. 305 (1914 г.); Morey, J. Am. Chem. Soc. 39. 1173 (1917 г.).

устойчив при этих температурах в кристаллическом состоянии в равновесии с соответствующими содержащими воду сплавами. Это обстоятельство важно прежде всего для „автоклавного метода“ (см. стр. 101). У калийных стекол, обрабатываемых в автоклаве при температурах выше 200° , можно было бы ожидать появления кристаллического $K_2SiO_3 \cdot nH_2O$, а из наблюдений Милиуса вытекает, что аналогичные новые кристаллические выделения дают в автоклавах также и силикаты других оснований. Исследования Морея показывают, далее, что при понижении температуры жидкая фаза содержит все больше и больше воды, вследствие чего упомянутые калийные силикаты подвергаются разложению, так что при температурах ниже 200° ни один твердый силикат не находится в равновесии с раствором. Сам раствор также почти нацело гидролитически расщеплен; поэтому в истинном растворе находятся лишь исчезающе малые количества SiO_2 , стоящие в равновесии с гидролизованной частью.

Степень гидролитического расщепления зависит от соотношения концентраций реагирующих составных частей. При разбавлении растворов растворимого стекла гидролиза увеличивается, и в очень разбавленных растворах соль почти нацело расщеплена на свободный едкий натр и свободную кремнекислоту. Согласно измерениям Каленберга и Линкольна (Kahlenberg u. Lincoln)¹⁾, раствор одного грамм-эквивалента $Na_2O \cdot SiO_2$ в 1024 литрах воды имеет электропроводность 148, тогда как соответствующий раствор едкого натра—181. Таким образом, разведенные растворы растворимого стекла ведут себя почти так же, как если бы они были растворами едкого натра. Разумеется, соотношения усложняются благодаря присутствию свободной кремневой кислоты, т. к. эта последняя находится не в истинном растворе, а, как говорят, „растворена коллоидно“. Этим вызываются очень своеобразные явления, рассмотрение которых завело бы нас слишком далеко²⁾.

Из описанного положения вещей понятно, что те слабые растворы $NaOH$, которые первоначально образуются при действии воды на растворимое стекло, содержат лишь небольшие количества попутно перешедшей в раствор кремнекислоты.

И, наоборот, расщепление уменьшается при увеличении концентрации продуктов гидролиза, а вместе с тем возрастает относительное количество не подвергшегося разложению вещества. Поэтому прибавление крепкого раствора $NaOH$ подавляет гидролиз. В связи с этим стоит тот факт, что сильно концентрированный раствор едкого натра, получающийся при внедрении воды в растворимое стекло, нацело переводит в растворимую форму находящуюся тут же кремнекислоту. Растворить растворимое стекло целиком в большом количестве воды удастся лишь при температурах выше 100° ; если же оставить порошок растворимого стекла набухать с небольшим количеством воды, то получается, как это показали уже опыты Милиуса и Фёрстера (см. стр. 105)—гидратированное растворимое стекло, которое кажется сухим на вид и нацело растворяется в воде³⁾.

¹⁾ I. c.

²⁾ См. об этом, кроме упомянутых трудов, в особенности: Mylius, Bericht des VI Internat. Kongresses für angewandte Chemie. Том I, стр. 677; Sprechsaal. 1908 г. 140.

³⁾ Caven, J. Soc. Chem. Ind. 63 (1918 г.). Такой порошок растворимого стекла, спрессованный в маленькие брикеты, фирма Генкель (Henkeli), в Дюссельдорфе, выпускает в продажу для хозяйственных целей, под названием „портила“.

Все это относится, по большей части, ко вторичным процессам растворения. Нас интересует также и первичный, протекающий в стекле, процесс. Выше мы видели, что растворение щелочей и поглощение силикатами воды невозможны без расщепления находящихся в стекле силикатов. Если это расщепление вызывается водою, то степень его будет зависеть от отношения количеств кремнезема и щелочи совершенно так же, как и при только что рассмотренном гидролизе в растворе. Чем больше будет преобладать кремнезем, тем сильнее будет силикат сопротивляться расщеплению водою.

Необходимо, однако, еще принять во внимание, что на ряду с неразложившимися в стекле могут находиться также и расщепленные силикаты. Ведь стекло образовалось из сплава, а при высоких температурах имеет место термическая диссоциация; последняя может не вполне исчезнуть и при охлаждении, так что в затвердевшем сплаве на ряду со связанной окисью может существовать и свободная. В таком случае растворимое стекло является раствором силиката натрия и небольшого количества Na_2O в избытке кремнезема. Согласно такому представлению, при возрастании концентрации кремнезема общее количество свободной окиси натрия также уменьшалось бы по закону действующих масс:

$$\frac{C_{\text{Na}_2\text{O}} \times C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}} = K$$

В настоящее время еще невозможно решить, которое из этих двух явлений более существенно, ибо они идентичны по своим действиям. Но т. к. второе представление является более простым, то в дальнейшем мы и будем им пользоваться. При этом увидим, что оно вполне пригодно для данной цели.

В согласии с указанными здесь равновесиями, растворимость стекол, содержащих лишь щелочные окислы, могла бы быть очень понижена путем сильного повышения содержания кремнезема. Но это понижение растворимости невозможно довести до такой степени, чтобы сделать эти стекла пригодными на практике.

Получить практически применимые стекла возможно лишь, введя в них еще и другие окислы. Чаще всего, на ряду со щелочными окислами и кремнеземом, применяется для этого известь.

Как понижается разлагаемость стекол при возрастании содержания кремнезема, если молекулярное отношение щелочей и извести остается неизменным, показывает исследование Шварца ¹⁾.

Шварц произвел ряд пробных плавок; полученные стекла измельчал и подвергал стеклянный порошок действию 10%-ной соляной кислоты. В раствор переходили большие или меньшие количества вещества стекла, смотря по их составу, который приведен в нижеследующей таблице в молекулярных отношениях. Количество растворенного вещества указано в последнем столбце таблицы 12-ой.

¹⁾ Verh. d. V. z. Beförderung d. Gewerbeff. 1887 г. 90.

Таблица 12.

Молекулярные отношения сплавов:				Количество стекла в 100% растворенное в 10%-ой соляной кислоте.
SiO ₂	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	
3	1	1		45,25
4	1	1		7,66
5	1	1	—	0,65
6	1	1		0,33
5	1		1	0,58
6	1		1	0,17

Бросается в глаза, что количество растворенного вещества убывает при возрастании содержания SiO₂. При равном единиче отношении чисел молекул извести и окиси калия (или соотв. окиси натрия) стекло получает некоторую устойчивость только тогда, когда на две молекулы основных окислов приходится пять молекул SiO₂. При дальнейшем прибавлении SiO₂ устойчивость возрастает. Различие между окисями калия и натрия, выступающее особенно резко на растворимых стеклах, все еще обнаруживается даже у относительно хороших и имеющих высокое содержание извести стекол с 5 и 6 молекулами SiO₂ на две молекулы основания. И здесь известково-калиевые стекла оказываются несколько менее устойчивыми, чем известково-натриевые.

На влияние возрастающего содержания извести указывают опыты Мидиуса и Фёрстера ¹⁾; вместе с тем они позволяют произвести сравнение как натриевых, так и калиевых стекол с не содержащим извести растворимым стеклом. Нижеследующая таблица 13 показывает количества растворенного вещества, полученные при нагревании стеклянного порошка в течение пяти часов в платиновой колбочке с 70 куб. см. воды при 100°.

Таблица 13.

Ф о р м у л а	Растворенное вещество в mgr.	Ф о р м у л а	Растворенное вещество в mgr.
2 K ₂ O . 6 SiO ₂	6624	2 Na ₂ O . 6 SiO ₂	2987
1 3/4 K ₂ O . 1 1/4 CaO . 6 SiO ₂	4674	1 3/4 Na ₂ O . 1 1/4 CaO . 6 SiO ₂	507,6
1 1/2 K ₂ O . 1 1/2 CaO . 6 SiO ₂	223,5	1 1/2 Na ₂ O . 1 1/2 CaO . 6 SiO ₂	42,4
1 1/4 K ₂ O . 3/4 CaO . 6 SiO ₂	32,1	1 1/4 Na ₂ O . 3/4 CaO . 6 SiO ₂	17,4
1 K ₂ O . 1 CaO . 6 SiO ₂	9,5	1 Na ₂ O . 1 CaO . 6 SiO ₂	7,4

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1104 (1889 г.).

Мы видим, таким образом, что растворимость стекла понижается при возрастании содержания окиси кальция. В этих цифрах находит свое подтверждение также тот факт, что калийные стекла легче растворимы, чем эквимолекулярного состава натриевые стекла. Однако же, это различие, весьма сильно выраженное у растворимого стекла и близких к нему стекол, содержащих CaO , все более и более сглаживается у стекол с большим содержанием извести.

Итак, мы находим полную аналогию в явлениях между растворимым стеклом и стеклом настоящим в том отношении, что растворимость делается все меньше и меньше по мере возрастания содержания извести и кремнезема.

Явления набухания, наблюдающиеся у растворимого стекла, обнаруживаются также и в настоящих стеклах.

На целом ряде стекол Шотту ¹⁾ удалось показать, что они всасывают в себя воду, которая при нагревании удаляется; однако, это удаление воды одновременно сопровождается помутнением, растрескиванием и крошением стекла. При обработке стекол водой, наряду с ее поглощением, происходит также и обеднение поверхности стекла щелочью. Аналогичные наблюдения были собраны и Фёрстером ²⁾. Милиусу и Грошуффу (Groschuff) удалось очень тщательно исследовать такие стекла, которые в течение многих лет находились в аккумуляторах в соприкосновении с водой и потому ясно обнаруживали ее действие. Оказалось, что плохое стекло заметно выщелачивается аккумуляторной жидкостью и напитывается водой, причем количество извлеченных щелочей и поглощенной воды доходит до 12%. В этом последнем случае сердцевина и поверхностный слой стекла имели следующий состав

Т а б л и ц а 14.

	Сердце- вина	Поверх- ностный слой		Сердце- вина	Поверх- ностный слой
SiO_2	69,7	77,4	MgO	0,2	0,2
SO_3	0,4	?	Na_2O	22,8	4,6
Al_2O_3	1,4	2,7	K_2O	3,7	1,1
Mn_2O_4	0,5		H_2O	0	12,0
CaO	1,3	1,5			

В момент извлечения из воды это стекло казалось неизменным, но при лежании на воздухе оно выветрилось с образованием на поверхности многочисленных трещин. В других случаях изменение становится заметным лишь при нагревании. Если такое стекло медленно нагревать, то, по мере удаления поглощенной им воды, внешний слой стекла отслаивается. Быстрое нагрева-

¹⁾ Ztschr. f. Instrumentenkunde, 9, 86 (1889 г.).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges., 25, 2495 (1892 г.); 26, 2920 (1893 г.).

ние до температуры выше 500° приводит к другого рода расстекловыванию, когда поверхность стекла покрывается бесчисленными маленькими пузырями: так что под микроскопом получается впечатление пены. Это явление наступает при нагревании на паяльной лампе также и таких стекол, которые поглотили воду из воздуха ¹⁾. Впрочем, количество поглощенной этими стеклами воды гораздо больше (в одном из случаев приблизительно вчетверо больше), чем то соответствовало бы простому замещению 2NaOH одной молекулой воды. Оно тем больше, чем богаче стекло щелочью.

Труднее доказать поглощение воды стеклом, т. е. „набухание“ этого последнего в случае более удовлетворительных и особенно хороших стекол, т. к. чем лучше стекло, тем на меньшую глубину проникает процесс набухания. Обыкновенно в этих случаях довольствуются лишь обнаружением растворившегося вещества. Но даже и для хороших стекол мы имеем доказательство того, что они поглощают воду; этим доказательством являются опыты Габера (Haber ²⁾), которому удалось установить возникновение электрических сил на границе двух фаз для случая погруженного в кислоты или щелочи стекла. Следует однако же, отметить, что на тугоплавком иенском стекле это явление становилось заметным лишь после двухчасового нагревания в автоклаве с водой при 200° .

Уразумению „набухания“ стекла могут способствовать также опыты Бунзена (Bunsen ³⁾) и Варбурга и Имори (Warburg u. Imori ⁴⁾). Они интересны, в особенности, потому, что показывают, что описанные действия производятся не только жидкой водой, но вызываются также и водяным паром и влажным воздухом. Но, с другой стороны, набухание проявляется здесь в иных формах, т. к. щелочь не удаляется с поверхности, а, следовательно, принимает участие в абсорбции воды, или соотв. угольной кислоты. Бунзен поместил стеклянные нити в расширенную часть барометра и наполнил его углекислотой. Если последняя не содержала следов водяного пара, то никаких изменений не наступало. Когда же углекислота была влажной, действие воды обнаруживалось в том, что на поверхности стеклянных нитей освобождалась щелочь, которая и поглощала CO_2 . Поверхность стеклянных нитей составляла 13628 кв. см. В течение первого года она поглотила 42,91 куб. см. углекислоты, в течение второго—15,03 куб. см. и в течение третьего—12,04 куб. см. Состав стекла был следующий:

70,7% SiO_2 , 16% Na_2O , 2,1% K_2O , 9,0% CaO , 0,3% MgO , 1,9% Al_2O_3 ,
0,7% Fe_2O_3 .

Опыты Варбурга и Имори тоже имеют большое значение, т. к. в них непосредственно взвешивались те количества воды, которые были поглощены стеклом. Понятно, что поглощение воды зависит от парциального давления водяных паров. В ненасыщенных парах один кв. сантиметр поверхности

¹⁾ См. стр. 87 (текст и рис. 47).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., 67, 409 (1909 г.).

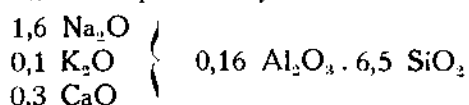
³⁾ Wiedemanns Annal., 20, 545; 22, 145; 24 (1885 г.).

⁴⁾ Wiedemanns Annal., 27, 481 (1886 г.).

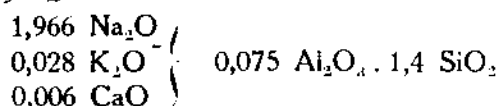
стекла поглощает от 1 до 2 тысячных миллиграмма воды. По мере того, как водяной пар приближался к насыщенному состоянию, количество поглощенной воды возрастало до 0,02 mgr. Если такую стеклянную поверхность поместить в пространство с малой упругостью водяных паров, то вода испаряется с поверхности. Таким образом, взвешенная в этом случае водяная пленка не сохраняется продолжительное время. Поэтому Варбург и Имори говорят о „временной водяной пленке“. Ее существование обусловлено, главным образом, находящимися на поверхности несвязанными щелочами, которые притягивают воду. Если удалить их обработкою кипящей водой, то прибавь в весе будет значительно меньше: 0,004 mgr. вместо 0,048 у тюрингенского стекла, 0,002 mgr. вместо 0,023 у калийного (вероятно, богемского?) стекла.

Как видно, поглощение воды стеклами хороших сортов весьма незначительно и может быть установлено лишь на наиболее точных весах. Гораздо легче удастся доказать идущее рука об руку с ним выщелачивание щелочей, и потому большинство исследований относится к определению количества переходящего в раствор вещества. На этот счет имеется чрезвычайно богатая литература, подробное рассмотрение которой считаем излишним. В этих исследованиях по большей части приняты во внимание лишь щелочные составные части. Полные анализы веществ, перешедших в раствор при обработке стеклом холодной водой, дал Кольрауш¹⁾; он же произвел их сравнение с анализами самих стекол.

При обработке девяти граммов бутылочного стекла состава:

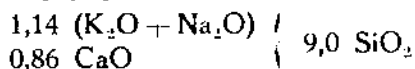


250-ю граммами воды, в раствор перешло 140 mgr., причем растворенное вещество имело следующий состав:

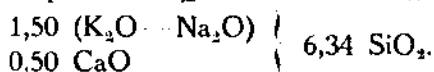


Здесь, как и в случае растворимого стекла, также произошло значительное обогащение растворенного вещества окисью натрия в сравнении с кремнеземом.

Аналогичные результаты были получены с тугоплавким богемским стеклом. Его состав отвечал формуле:



При обработке 8 гр. этого стекла 200 граммами воды, в раствор перешли лишь 80,6 mgr., что стоит в согласии с сильным преобладанием в данном стекле кремнезема; растворенное вещество имело след. состав:



И здесь раствор беднее кремнеземом, нежели стекло.

¹⁾ Ber. d.d. chem. Ges. 26. 2998.

Растворение составных частей стекла водою зависит, разумеется, от ее температуры: чем выше температура, тем сильнее и разьедание. Из четырех одинаковых колб ¹⁾ в раствор перешли следующие количества (считая на 1 кв. см. поверхности):

В 24 часа при	0°:	1,9	мг.
„ 24 „ „	18°:	6,4	„
„ 1 час „	42°:	9,1	„
„ 1 „ „	80°:	153,0	„

Количества вещества, растворенные при низкой и высокой температуре, различаются между собою, вообще говоря, тем сильнее, чем большую величину имеет разьедание уже при обыкновенной температуре. Это иллюстрируется ниже-следующей таблицей:

Т а б л и ц а 15.

Сорт стекла	С о с т а в					Ф о р м у л а	Количество растворенной щелочи, отнесенное к одинаков. поверхностям при:	
	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃		20°	80°
Kähler & Martini	75,4	9,3	4,4	9,9	1,0	0,95 Na ₂ O 0,85 CaO } 6 SiO ₂	1,0	6,7
Schweig & Comp. . . .	78,8	10,1	3,6	7,2	0,3	0,6 Na ₂ O 0,9 CaO } 6 SiO ₂	1,5	8,9
Kavalier	79,1	6,4	6,7	7,6	0,2	0,72 Na ₂ O 0,57 CaO } 6 SiO ₂	2,1	8,9
Богемское полое стекло .	76,5	9,2	5,5	8,2	0,6	0,99 Na ₂ O 0,69 CaO } 6 SiO ₂	10	43
Leybold'a приемники . . .	76,5	10,1	6,6	5,9	0,6	1,31 Na ₂ O 0,45 CaO } 6 SiO ₂	13	176
Schilling	73,1	13,4	5,3	5,8	2,2	1,35 Na ₂ O 0,47 CaO } 6 SiO ₂	21	270

Особенно замечательно то явление, что по мере обработки стекла водою, количество растворяющегося вещества уменьшается. Мы видели это уже из исследований Бунзена ²⁾, где количество абсорбированной угольной кислоты понижалось с течением времени. Еще яснее это обнаруживается у Варбурга и Имори, где достаточно было обработки кипящей водою, чтобы свести абсорбцию водяного пара на поверхности стекла до совсем малых величин, а у некоторых стекол даже до нуля.

Это улучшение поверхности стекла при обработке водою было отмечено уже Кольтраушем ³⁾, который исследовал стекла, определяя

¹⁾ Mylius u. Förster, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 11, 311 (1891 г.).

²⁾ См. стр. 111.

³⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. 44. 577 (1891 г.); Ber. d. d. chem. Ges. 24. 3560; там же, 26, 2998

электропроводность приведенной в соприкосновение с ними воды ¹⁾. Здесь ясно обнаружилось, что при повторной обработке стекол водою, ее действие уменьшается. После обработки горячей водою, а также после более продолжительного действия кислоты, лучшие стекла становились еще более стойкими по отношению к воде, чем были прежде. Особенно замечателен следующий опыт: сосуд, служивший для определения электропроводности, в течение десяти лет выщелачивался водою, а затем в него многократно перегонялась из припаянного запасного сосуда вода, при чем все время поддерживался вакуум. После 30 перегонок электропроводность воды понизилась до 0,04 ²⁾, тогда как наименьшая величина, найденная до выщелачивания, составляла 0,25. При перегонке на воздухе не удастся получить проводимости меньшей 0,7.

Таким образом, мы видим, что путем продолжительной обработки водою поверхность хороших стекол становится в конце концов практически неизменной. Эта цель тем труднее достижима, чем хуже стекло. Чем стекло лучше, тем скорее вода перестает на него действовать. Это очень ясно показывают новые опыты Милиуса ³⁾, при которых для испытания была применена рассмотренная на стр. 97 иодэозиновая проба, а склонность стекла к разъеданию была выражена в миллиграммах иодэозина, воспринятых 1 кв. сантиметром свежей поверхности излома.

Эти опыты дали следующие результаты:

Таблица 16.

Стекло	Количество иодэозина в мгр., осевшее в течение:			Отношение количества осевших за час и за минуту
	1 минуты	10 минут	60 минут	
Калийное растворимое стекло.	3,2	18,0	—	—
Трубочное стекло А, никакосортное . . .	1,3	4,2	5,7	4,4
" " В, ...	0,5	1,0	1,5	3,0
Аппаратное стекло.	0,2	0,2	0,2	1,0

Мы видим, что разложение, претерпеваемое плохими стеклами, повышается в 3, или соотв. в 4,4 раза, когда продолжительность воздействия увеличивается с минуты до часа; действие же воды на хорошие аппаратные стекла заканчивается ^{*)} уже через минуту.

¹⁾ См. стр. 96.

²⁾ Kohlrausch u. Heydweiller, Annal. d. Phys. u. Chem. 53, 209.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 55 258, (1907 г.).

^{*)} В оригинале: „достигает максимума“. Ред. перев.

Нужно, однако же, сказать, что по величине первоначального распада не всегда возможно совершенно точно заключить о ходе дальнейшего *) разложения. Примеры этого дает Милиус в нижеследующей таблице.

Т а б л и ц а 17.

С т е к л о	Количество издвоина в mgr., осевшее на 1 кв. дециметр поверхности излома		
	I	II	Приращение II—I
	Через 1 мин.	Через 1 день	
A	0,01	0,01	0
B	0,16	0,40	0,24
C	0,17	0,80	0,63
D	0,20	1,10	0,90
Зеркальное стекло	0,20	0,28	0,08

Как мы видим, зеркальное стекло является здесь исключением из данного выше правила: несмотря на значительное первоначальное разведение, последующий распад поразительно мал. Другими словами: зеркальное стекло довольно гигроскопично, но вместе с тем оно почти недоступно выветриванию. Этот опыт очень часто проделывался и он-то и доказал необходимость пополнить простое испытание на щелочь таким образом, чтобы оно учитывало влияние времени и температуры (срав.: естественная щелочность и щелочность выветривания, стр. 97); выщелачивание в течение 7 дней при 18° и в течение 3-х часов при 80° С.

Тот факт, что переход щелочей в раствор из поверхностного слоя хороших стекол заканчивается довольно быстро, привел к допущению, что поверхность стекла богаче щелочью, нежели остальная его масса. Однако, это сомнительно, так как обнажающиеся при удалении поверхностного слоя травлением слои стекла не обнаруживают никакого изменения растворимости ¹⁾.

Разъедающее действие растворов химических агентов, т. е., кислот, оснований и солей, ничем в принципе не отличается от действия чистой воды. Но особенно строгое сходство сохраняется при действии кислот. Так как последние нейтрализуют перешедшую под влиянием воды в раствор щелочь, то вторичное действие щелочей ослабляется, и потому кислоты разъедают стекло, вообще говоря, слабее, чем самая вода ²⁾.

Очень сильно разведенные щелочи, напр., 0,001 нормальные растворы их, действуют почти так же, как и чистая вода, но их действие быстро возрастает с увеличением концентрации. В случае известково-щелочных стекол

¹⁾ Kohlrausch, l. c.

²⁾ Förster, Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 13; 457 (1893 г.).

*) В оригинале: „замедленного“. Ред. перев.

в первую очередь растворяется щелочный силикат, а двунормальный едкий натр растворяет их нацело. Сильно концентрированные щелочи меньше разъедают стекло при обыкновенной температуре, чем более слабые растворы их; при 100° их действия в наилучшем случае выравниваются.

Разумеется, что действие солей на стекло очень различно. Такие соли, которые гидролитически отщепляют в водном растворе щелочь, напр., сода, действуют подобно щелочам.

Понятно, что приведенные здесь правила не всегда оказываются верными. Так, напр., могут сказываться индивидуальные особенности растворителей. Фосфорная кислота сильно растворяет кремнезем стекла и потому чрезвычайно сильно разъедает стекла. Еще сильнее выражено это свойство у плавиковой кислоты. С другой стороны, возможно, что какая-либо определенная составная часть стекла обладает необычно высокой растворимостью по отношению к известным реактивам. Так, напр., стекла, содержащие борную кислоту, очень чувствительны к щелочам, хотя по отношению к другим реагентам они могут быть чрезвычайно устойчивы (см. также отдел 6 на стр. 152).

Но вообще говоря, явления распада стекла в существенных своих чертах могут рассматриваться как результат действия воды; они целиком могут быть сведены на „набухание“ и „растворимость“ окислов, находящихся в стекле в несвязанном состоянии или освобожденных гидролизом. С этих точек зрения можно объяснить и только что рассмотренное явление улучшения стекла путем обработки водою. Вода действует не только в чистом виде на поверхности стекла, она действует и как раствор в самом стекле. Мы видели, что влажный эфир, т. е. раствор в эфире очень малых количеств воды, действует как сама вода (стр. 97). Это действие будет тем больше, чем выше концентрация воды, и наоборот. Разъедаемый водою слой стекла представляется в известном смысле раствором воды в стекле и чем хуже стекло, тем больше будет концентрация воды в этом растворе. Насыщенный водою поверхностный слой действует на глубже лежащие слои приблизительно так же, как раствор воды в эфире действует на поверхность. Аналогично тому, как диффундируют соли в желатиновый слой (см. стр. 9), может происходить и в разбухшем стекле перемещение щелочи в направлении более богатых водою слоев, а вместе с тем и глубоко идущий распад. Если стекло более высокого качества, то поверхность его впитает меньше воды. В соответствии с незначительной концентрацией воды в поверхностном слое, ближайший глубже лежащий слой впитает ее еще меньше, и очень скоро количество поглощенной воды станет таким ничтожным, а состояние ее столь мало активным, что соседний слой останется неизменным. В случае хорошего стекла количество воды, поглощенной самым наружным слоем стекла, будет уже так мало, что глубокого разведения совершенно не будет. У идеального стекла не должно бы происходить никакого поглощения. В связи с этим следует напомнить о том, что Габеру (Haber) удавалось наблюдать на тугоплавком иенской стекле явление электрических сил на границе двух фаз (а это возможно только

в случае поглощения воды твердой фазой) лишь после нагревания его с водой в автоклаве (см. стр. 111).

d) **Влияние химического состава.** Последние соображения показали нам, что процесс распада стекла происходит в нем самом. Отсюда вытекает, что этот процесс сильно отличается от процесса растворения химически-индивидуального тела. В этом 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 диффузии растворенного в этом слое вещества в растворитель (Noyes и Whitney ¹⁾, Nernst ²⁾, Brunner ³⁾). Когда растворитель насыщен растворяющимся веществом, переход оканчивается. Концентрацию раствора, насыщенного при какой-либо определенной температуре данным веществом (т.-е. находящегося в равновесии с твердой фазой этого вещества), мы называем „растворимостью“ данного вещества *) ⁴⁾.

В случае разведения стекла водой, концентрация образующегося раствора такого значения не имеет, т. к. насыщенного раствора стекла в воде не существует. Когда прекращается переход составных частей стекла в раствор, то это обуславливается не насыщением растворителя, а составом и предшествовавшим изменением растворяющегося стекла. Растворяемое тело не отдает более своих составных частей раствору, хотя этот последний и не насыщен относительно их. Неправильно поэтому обозначать степень развешиваемости стекла водой термином „растворимость“. Согласно приведенным выше соображениям, правильное называть это свойство „выщелачиваемостью“. Необходимо также принять во внимание, что ни один из различных описанных методов исследования (см. стр. 91) не дает абсолютной меры для выщелачиваемости. Никогда мы не получаем максимальной выщелачиваемости, которую бы можно было поставить в параллель с „растворимостью“ в вышеуказанном смысле этого слова, т. к. полученное для выщелачиваемости значение зависит от той поверхности, которая подвергнута развешиванию. Кроме того, мы определяем ведь не предельную величину, а всегда только растворившееся за определенное время количество вещества. Таким образом, результат всегда является функцией времени, а измерения—измерениями скорости, т.-е. определениями скорости выщелачивания. Понятно, что она прекрасно может служить мерою степени устойчивости стекла и коротко обозначаться словом „выщелачиваемость“, которое охватывает все упомянутые явления также и в количественном отношении. Таким образом, мы должны строго различать „растворимость“ и „выщелачиваемость“: свободные окислы, или соотв. гидроокиси „растворяются“, а стекло—„выщелачивается“.

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 689 (1897 г.).

²⁾ Там же, 47, 52 (1904 г.).

³⁾ Там же, 47, 56 (1904 г.).

⁴⁾ Пример: насыщенный водный раствор хлористого натрия содержит 26,4 гр. NaCl в 100 граммах раствора. Мы говорим, т. о., что „растворимость“ хлористого натрия при 20° равна 26,4₁₀.

*) При данной температуре. Ред. пер.

Как мы видели, выщелачивание стекла связано, с одной стороны, с переходом находящихся налицо свободных окислов в гидроокиси (гидратация), а с другой—с расщеплением силикатов, боратов и т. д. водой (гидролиз), причем в обоих случаях образуются более или менее растворимые в воде гидраты окислов. При этом влияние состава стекла может проявляться в различных направлениях. И гидратация и гидролиз, оба изменяются, если заместить в стекле некоторое число молей данного окисла равным числом молей другого, т. е., если, например, заместить в стекле, не изменяя в остальном его молярного состава, CaO через PbO . Кроме того, на выщелачиваемость влияет и молярное отношение, в котором находятся в стекле одни и те же окислы, т. е. если, напр., известково-натриевое силикатное стекло содержит в одном случае 1CaO , $0,5\text{Na}_2\text{O}$, 4SiO_2 , а в другом— 1CaO , $1\text{Na}_2\text{O}$, 6SiO_2 . Наконец, можно себе представить еще влияния, обусловленные пространственным расположением различных молекул. Все эти влияния действуют одновременно и перекрещиваются между собою. Их нужно рассмотреть отдельно.

а) **Влияние характера окисла.** Прежде всего необходимо различать поведение свободных и связанных окислов. Свободные окислы очень сильно отличаются друг от друга по своему отношению к воде. Окись калия (K_2O) и окись натрия (Na_2O) в присутствии воды чрезвычайно непостоянны. Малейшие ее следы, приходящие в соприкосновение с этими веществами, тотчас же связываются химически, причем окись переходит в гидроокись. Окиси, как говорят, „гидратируются“. Окись свинца и окись цинка гидратируются с большим трудом. Это поведение обнаруживается также и на окисях, находящихся в свободном состоянии в стекле, поскольку они приходят в соприкосновение с водой в пограничном слое. Поэтому было бы весьма важно иметь численное выражение, характеризующее ту силу, с которой окись стремится гидратироваться, или, как еще говорят, „сродство“ окиси к воде. Точной мерой этой величины является изменение „свободной энергии“, которое происходит при процессе гидратации данного окисла. Свободная энергия этого процесса неизвестна. Мы можем, однако, заменить ее в грубом приближении „теплотой гидратации“. Эта последняя будет идти в первом приближении параллельно сродству окисла к воде. Реакция: $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$ доставляет 42100 cal. на каждый моль K_2O ; совершенно также реакция $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ доставляет 15500 cal. Эти числа показывают, что склонность к гидратации у извести много меньше, чем у окиси калия. Теперь мы можем расположить главнейшие, образующие стекло окислы, как это и сделано в приведенной ниже таблице, по величинам теплот гидратации, поскольку эти последние известны. Тогда мы получаем такую последовательность: K_2O , Na_2O , BaO , SrO , CaO , PbO , MgO , ZnO , причем теплота гидратации падает от 42100 cal. до 5400 cal. MgO и делается отрицательной у ZnO ; это значит, что при гидратации ZnO теплота поглощается: признак очень незначительной, в сравнение с другими окисями, склонности к гидратации. Таким образом, при замещении в вышеуказанном порядке одного окисла другим в молекулярно-одинаково составленных стеклах, сила разведения водой будет убывать, если только окислы находятся в стекле в свободном состоянии.

Таблица 18.

Теплоты гидратации и растворимости окислов, входящих в состав стекла.

О к и с ь	Формула	Молекуляр- ный вес	Теплота гидратации в калориях на моль	Раствори- мость в мгр. на 100 гр. воды
Окись калия	K_2O	94,2	42100	76700
„ натрия	Na_2O	62,	35500	65800
„ бария	BaO	153,4	22260	2850
„ стронция	SrO	103,5	17700	580
„ кальция	CaO	56,1	15540	151
„ свинца	PbO	223,2	?	17
„ магния	MgO	40,3	5400	0,89
„ цинка	ZnO	81,	-2400	0,13
Борный ангидрид	B_2O_3	69,8	16800	2360,
Кремнезем	SiO_2	60,3	неизвестна	очень низка

Но как же ведут себя связанные окислы? Они соединены преимущественно с кремнекислотой, а эта последняя представляет собою кислоту чрезвычайно слабую. Поэтому все силикаты обнаруживают очень большую склонность к гидролизу, результатом которого опять-таки является образование гидроокисей. Таким образом, силикаты не могут непосредственно, без разложения, растворяться в воде; входящие в их состав окислы также подвергаются гидратации и ведут себя затем уже как окислы, находящиеся в стекле в свободном состоянии.

Но гидратация окислов представляет собою лишь первичное изменение стекла. Чтобы наступило выщелачивание, гидроокись должна растворяться в воде. Правда, и нерастворимая окись подверглась бы гидратации, но она осталась бы в виде гидрата окиси в стекле. Чем более растворима окись в воде, тем легче она может быть удалена из стекла. Итак, в проникшей в стекло воде образуются растворы окислов, ибо доказано, что поглощенное стеклом количество воды гораздо больше, чем то нужно для гидратации (см. стр. 111). Содержание окислов в образовавшихся в стекле растворах будет тем больше, чем растворимее они в воде. Но вместе с тем соответственно больше будет и разность концентраций между раствором и прилегающим к стеклу слоем воды, а пропорционально ей возрастет и та скорость, с которой гидрат диффундирует из стекла в наружную воду. Таким образом, скорость выщелачивания растет параллельно растворимости в воде находящихся в стекле окислов.

Сюда присоединяется еще следующее: Если растворимость выразить целиком в молях, то получим, что в 20 молях воды (360 гр.) растворяется около 3-х гр. мол. гидрата окиси калия и лишь 0,008 гр. мол. гидрата окиси кальция. Если мы допустим, что 20000 молекул воды ¹⁾

¹⁾ Это очень маленькое число, если иметь в виду, что в кубическом сантиметре воды содержится более 20000 триллионов молекул.

произвели свое действие в каком-либо месте стекла, то из него будут удалены 3000 молекул K_2O , тогда как то же самое число молекул воды в гораздо более долгое время извлечет всего лишь 4 молекулы CaO . На место 3000 молекул K_2O встанут по крайней мере 3000 молекул воды, на место 4 молекул CaO —только 4 H_2O . Понятно, что эти 4 молекулы воды смогут растворить гораздо меньше лежащих по соседству молекул стекла, чем те 3000, которые заняли место удаленных молекул окиси калия. Таким образом, сильно растворимые в воде окислы позволяют воде произвести гораздо более глубокое разъедающее действие, чем окислы, мало растворимые ¹⁾. И обратно, эти последние представляют до известной степени защиту для других. Наконец, нужно еще принять во внимание, что образующиеся в начале насыщенные растворы наиболее растворимых окислов, особенно щелочных окислов, сильно притягивают воду. Они разбавляются до известной степени автоматически и дают, таким образом, возможность перейти в раствор новым количествам окисла.

Приведенные соображения относительно выщелачивания растворимых окислов и дальнейшего внедрения раствора в стекло показывают, что истинная растворимость окислов в воде должна иметь определенное влияние на выщелачиваемость стекла. Мы видим, далее, что эта растворимость идет строго параллельно теплоте гидратации, как то ясно показывает вышеприведенная таблица. Расположив указанные в ней окислы по величине их растворимости в воде, мы получаем совершенно ту же последовательность, которую дают нам теплоты гидратации (таблица 18). Но мы признали, что склонность к гидратации и растворимость в воде являются главными свойствами, обуславливающими выщелачиваемость стекла. Следовательно, можно принять за правило, что:

Выщелачиваемость стекол, составленных по одинаковым молекулярным пропорциям, стоит в определенной зависимости от растворимости входящих в их состав окислов.

Это правило я опубликовал в 1910 году в первом издании этой книги. Некоторыми оно было принято, как само собою разумеющееся, другие обратили на него мало внимания. Поэтому мы займемся его проверкою на полученном за истекшее время материале.

По растворимости окислов и по еще более отличающимся друг от друга теплотам их гидратации, калийные стекла должны бы легче подвергаться разьеданию, чем соответствующие натронные. Этот вывод также подтверждается уже знакомыми нам опытами Милиуса и Фёрстера ²⁾. Калийное стекло при всех изученных составах выщелачивается сильнее, чем соответствующее ему натровое.

Заслуживает внимания также то обстоятельство ³⁾, что соединения $K_2Si_2O_5$ (или $K_2O \cdot 2 SiO_2$) и Na_2SiO_3 (или $Na_2O \cdot 1 SiO_2$) в одинаковой степени разлагаются водой. $KHSi_2O_5$ (или $K_2O \cdot H_2O \cdot 4 SiO_2$) и Na_2SiO_3 (или $Na_2O \cdot 2 SiO_2$) разлагаются одинаково медленно. Таким образом, чтобы приобрести ту же самую разлагаемость, как у натриевого, калийное соединение должно иметь более высокую степень кислотности.

¹⁾ Этот результат совершенно подобен тому, который, на основании других воззрений, мы получили уже на стр. 118.

²⁾ См. стр. 110 этой книги.

³⁾ Morey, J. Am. Chem. Soc. 39, 1137 (1917 г.); см. также стр. 106.

Стекла, изготавливаемые на практике, использовать в данном случае трудно, так как их молекулярный состав изменяется не систематично и так как на них сильно сказывается влияние других окислов. Различие в растворимости окислов в воде позволяет ожидать лишь незначительных отличий в выщелачиваемости, как это и обнаруживается на приготовленных Милиусом и Фёрстером сплавах состава $1\text{Me}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Поэтому на хороших стеклах более сложного состава легко могут получиться кажущиеся отклонения от вышеназванного правила, особенно в случае недостаточно определенных поверхностей, как это имеет, напр., место при исследовании порошков. Этим объясняются те противоположные результаты, к которым приходит Педдль (Peddle).

Окислы щелочно-земельных металлов следуют за окислами щелочных, и притом в следующем порядке: BaO, SrO, CaO. Чтобы проверить это положение, я заставил своих сотрудников приготовить и исследовать ряд бариевых и стронциевых стекол, в точности отвечающих тем кальциевым стеклам, которые были исследованы Милиусом и Фёрстером. Результаты сопоставлены в следующей таблице:

Таблица 19.

Выщелачиваемость щелочно-земельно-натровых стекол эквимолекулярного состава.

№№ пла- вок	На 6SiO_2 $\text{Na}_2\text{O} : \text{MeO}$	Удельный вес	Взятое для опыта количе- ство в грм.	Общее ко- личество растворив- шегося вещества в мгр.	Содержание в растворе		
					SiO_2	Na_2O	BaO или соотв. SrO
А. Бариевые стекла.							
I	1,68 : 0,26	2,598	20,108	3820	2735,6	970,0	51,1
II	1,44 : 0,62	2,739	21,200	414,6	236,0	168,0	следы
III	1,26 : 0,74	2,777	21,494	испорчена вследствие загрязнения стекла шамотом.			
IV	0,96 : 0,97	2,947	22,810	134,2	25,6	109,0	следы
В. Стронциевые стекла.							
V	1,92 : 0,26	2,585	20,018	2597	1837,0	716,2	19,1
VI	1,50 : 0,49	2,635	20,395	158,7	60,6	98,1	следы не доказаны
VII	1,32 : 0,80	2,738	21,192	58,3	23,7	34,6	
VIII	1,12 : 1,02	2,795	21,633	30,9	13,4	17,5	
С. Кальциевые стек- ла по Миланусу и Фёрстеру (I. c.).							
IX	1,75 : 0,25	2,453	18,979	507,6	303,9	202,8	—
X	1,5 : 0,5	2,471	19,118	42,4	8,1	34,3	—
XI	1,25 : 0,75	2,489	19,257	17,4	5,9	11,5	—
XII	1 : 1	2,505	19,381	7,4	3,2	4,2	—

Эти опыты ясно показывают, что в каждой серии стекол с одинаковым молекулярным составом выщелачиваемость стекла уменьшается от бария к стронцию и от стронция к кальцию. Так, напр., 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 стекла; 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 стекла.

Выводы Педдля ¹⁾ противоречат моим, только что приведенным данным. Он утверждает, что стекла располагаются по своему качеству в обратном порядке, т.-е. что бариевые стекла лучше стронциевых, а эти последние лучше кальциевых. Нужно однако же, принять во внимание, на что указал уже Тэрнер ²⁾, что найденные Педдлем величины сравнительно мало отличаются друг от друга, и что метод порошков в той форме, как он его применял (не отсеивая пыли) не всегда дает надежные результаты.

Но если рассматривать в выводах Педдля щелочно-земельные окислы, как одно целое и сравнить принадлежащую им группу кривых с кривыми для свинцовых и цинковых стекол, то, благодаря более крупным различиям, ясно выступает ряд: щелочно-земельные окислы—окись свинца—окись цинка. И по его опытам свинцовые стекла гораздо менее поддаются выщелачиванию, чем соответствующие щелочно-земельные, а цинковые в этом отношении оказываются лучше всех прочих. Итак, предположение Педдля, что выщелачиваемость эквимолекулярных стекол, содержащих окислы двухвалентных металлов, изменяется обратно пропорционально молекулярному весу этих последних, является неверным; напротив того, последовательность: щелочно-земельные окислы—окись свинца—окись цинка согласуется с растворимостью в воде, а вместе с тем и с вышеустановленным правилом.

Исследования, посвященные влиянию окиси магния в сравнение с окисью кальция, были произведены Даймблиби, Мюрхэдом (Dimbleby, Muirhead) и Тэрнером ³⁾ по аналогии с исследованиями Милиуса и Фёрстера над известково-калиевыми и натриевыми стеклами и моими исследованиями Са-, Sr-, Ba-натриево-силикатных стекол. И здесь окислами Са и Mg замещались постепенно возрастающие молекулярные количества окиси натрия в стекле состава $2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{ SiO}_2$. Растворимость и теплоты гидратации (см. таблицу 20) позволяют ожидать, что при эквимолекулярном составе магниевые стекла будут устойчивее по отношению к воде, чем соответствующие известковые. Это ожидание подтверждается для случая разведения водою, а отчасти также и соляной кислотой. Результаты, полученные со щелочными растворителями (сода, едкий натр), при которых приобретают значение вторичные действия, ожиданиям не соответствуют.

Важным вопросом является также действие борного ангидрида. Часто принимают, что борный ангидрид понижает выщелачиваемость. Совер-

¹⁾ Trans. Opt. Soc. Vol. XXIII (1921–22 г.) № 2. Подробный реферат в Sprechsaal (1922 г.).

²⁾ J. Soc. Glass Techn. 6, 307 (1923 г.).

³⁾ Transactions Soc. Glass Techn. 6, 101 (1922 г.).

шенно аналогичные только что упомянутым опыты, произведенные в моей лаборатории и по моему предложению инженером Иппах (Ippach), дали результаты, сопоставленные в нижеследующей таблице. И здесь тип $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6(\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3)$ сохранен при всех плавках, насколько это позволяло выпадение сплава. Лишь отношение $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3$ сдвигалось шаг за шагом в направлении возрастания содержания борного ангидрида.

Таблица 20.

	Анализ в %/о					Молекулярн. отношения				Выщелочено в мгр.				
	Na_2O	CaO	SiO_2	B_2O_3	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	Na_2O	CaO	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	CaO	SiO_2	B_2O_3	Сумма
XIII	13,52	12,99	72,00	—	1,74	0,94	1	5,16	—	4,0	следы	5,4	—	9,4
XIV	13,23	12,22	65,92	6,01	2,22	0,98	1	5,02	0,39	2,8	следы	6,8	3,6	13,2
XV	12,98	11,79	60,40	14,09	1,08	1,00	1	4,76	0,96	4,0	1,2	6,3	5,0	16,5
XVI	12,94	11,52	53,92	20,44	1,10	1,02	1	4,35	1,42	4,4	2,1	9,6	6,3	22,4
XVII	11,05	12,38	53,10	21,02	2,36	0,80	1	3,99	1,36	5,1	3,2	9,3	6,9	24,5
XVIII	12,52	11,44	43,93	30,30	1,72	0,99	1	3,57	2,12	10,7	4,9	12,6	16,3	44,5
XIX	11,77	10,41	39,12	37,13	1,02	1,02	1	3,50	2,90	21,2	8,2	26,1	45,9	101,4

Эти результаты показывают, что замещение части кремнезема равным числом гр. мол. борного ангидрида, не сопровождающиеся сколько-нибудь значительным изменением состава стекла в остальном, во всех случаях ухудшает его качество. Уже при отношении $5\text{SiO}_2 : 0,4\text{B}_2\text{O}_3$ растворимость составляет 13,2, тогда как стекло, содержащее в качестве кислоты один лишь кремнезем, отдает в раствор только 9,4 мгр. При приблизительно равном числе молекул SiO_2 и B_2O_3 количество выщелоченного вещества возрастает до 100 мгр. В полном соответствии с растворимостью B_2O_3 в воде (см. таблицу 18, стр. 119), составляющей 2360 мгр. на 100 гр. воды, замещение нерастворимого кремнезема борным ангидридом понижает качество стекол. Весьма важно также, что вместе с борным ангидридом и все остальные составные части стекла (Na_2O , CaO , SiO_2) начинают переходить в раствор в возрастающем количестве. Этот факт вполне подтверждает изложенную выше точку зрения, согласно которой растворимость данного окисла в воде обуславливает не только его собственное выщелачивание, но делает возможным разъедающее действие воды также и на другие составные части стекла. Такое же наблюдение было сделано и при наших, сообщенных выше, опытах со стронциевыми и бариевыми стеклами (см. стр. 121).

Эти результаты находятся в полном противоречии с общераспространенным взглядом об улучшении стекла при помощи борного ангидрида. Поэтому для подтверждения наших выводов было исследовано еще несколько стекол с более высоким содержанием кислотных окислов, а именно 2:9 и 2:12, которое, однако, не было вполне достигнуто ¹⁾. Вместе с тем

¹⁾ Это исследование было произведено инж. Трибелем (Triebl).

процентное содержание борного ангидрида по отношению к общему количеству кислотных окислов удерживалось более низким. Эти стекла очень устойчивы по отношению к воде и, чтобы получить заметное различие, пришлось определить выщелачиваемость при помощи автоклавного метода. Пользуясь для сравнения стеклом, которое было исследовано как прежним, так и автоклавным методом, можно было вновь полученные величины сделать сравнимыми с вышеприведенными. Полученные таким способом числа приведены под названием „сравнительных величин“.

Т а б л и ц а 21.

	Анализ					Молекулярные отношения				Выщелочено в мгр.					Сравнительная величина
	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	Сумма	
a	70,50	10,89	8,90	9,21	0,79	0,94	1	7,37	0,98	2,9	Следы	Следы	5,2	8,1	1,6
b	69,45	11,51	8,89	9,21	0,95	0,94	1	7,26	1,04	2,7	"	"	5,2	7,9	1,6
c	66,78	13,62	8,86	9,54	1,08	0,97	1	7,00	0,97	2,9	"	3,4	5,6	11,9	2,4
d	74,66	10,86	6,69	7,07	0,76	0,96	1	10,37	1,30	2,9	"	Следы	6,4	9,1	1,8
e	72,65	12,93	6,65	7,38	0,55	1,00	1	10,15	1,56	2,5	"	"	5,2	7,7	1,5
f	71,08	14,30	6,53	7,63	0,56	1,06	1	10,11	1,75	2,9	"	4,2	7,8	14,1	2,8
g	68,03	17,30	6,51	7,44	0,62	1,03	1	9,71	2,13	3,6	"	6,2	8,0	17,8	3,6

Все эти стекла гораздо более устойчивы по отношению к воде, чем предыдущие. Но если рассматривать их самих по себе, выделив при этом группы с одинаковой степенью кислотности, если, следовательно, рассматривать отдельно группу стекол a, b и c, и отдельно группу стекол d, e, f и g, то опять-таки отчетливо обнаруживается, что с возрастанием процентного содержания борного ангидрида выщелачиваемость увеличивается. Таким образом и здесь ясно выступает влияние растворимости борного ангидрида в воде. Если, тем не менее, эти стекла несравненно лучше тех, которые были приведены в таблице 20, то этим они обязаны содержанию от 7 до 10 и даже больше молекул SiO₂ на 1 мол. Na₂O. Однако, такие стекла можно сплавлять лишь при участии борного ангидрида, т. к. иначе они были бы слишком тугоплавкими. Борный ангидрид лишь способствует наступающему в этом случае улучшению стекол; вызывается же оно кремнеземом. Таким образом, содержащие B₂O₃ стекла, если они должны быть устойчивыми, требуют также и высокого содержания кремнезема. Отношение B₂O₃ : SiO₂ ограничено. Предел, вплоть до которого влияние растворимого борного ангидрида остается у известково-натриевых стекол a—c и d—g незаметным, лежит при отношении 1 : 7, или соотв. 1 : 6. Чем выше содержание SiO₂, тем больше может быть также и количество B₂O₃.

3) **Влияние молекулярного отношения.** Мы знаем теперь, что стекла представляют собою раствор друг в друге нескольких соединений, из которых

одни, будучи приведены в соприкосновение с водою, сильно гидратируются и растворяются, а другие обнаруживают эти явления в меньшей степени или даже совсем их не проявляют. Этот факт приводит к тому, что стекло подвергается выщелачиванию водою тем сильнее, чем больше оно содержит способных гидратироваться составных частей и чем больше растворимость этих последних в воде. Это ясно подтверждается только что рассмотренными опытами, которые должны были выяснить влияние отдельных родов молекул. Так, напр., выщелачиваемость стекла понижается вполне параллельно введению возрастающих количеств трудно растворимой извести; это происходит потому, что одновременно уменьшается содержание легко-растворимой окиси натрия, которое, начиная с 2 молей Na_2O в 8 молях стекла, падает до 1,75, 1,5, 1,25 и наконец до 1 моля. Это же явление повторяется и при опытах с окисями стронция и бария, в несколько, правда, ослабленном виде, т. к. этим окислам самим свойственна большая растворимость в воде.

Особенно сильно проявляется действие возрастающих количеств кремнезема, который может считаться совершенно нерастворимым. Чем выше мы возьмем содержание SiO_2 , тем в более „разведенном“ состоянии будут находиться растворенные в нем окислы и тем слабее будет их действие.

Во всех этих случаях концентрация отдельной составной части действует не непосредственно и не остается без влияния со стороны других составных частей, причем очень большое значение имеют те соотношения, в которых компоненты вступают в соединение. Наряду с часто упоминавшимся присутствием свободных и связанных в простые соли окислов, нам необходимо считаться и с образованием двойных солей. Распределение находящихся в стекле окислов между различными возможными видами соединений зависит: 1) от того молекулярного соотношения, в котором находятся окислы и 2) от температуры сплава и образовавшегося из него стекла

Состояние, в котором находятся в стекле окислы и их соединения, мы должны рассматривать, как состояние „термического равновесия“; простейшим его случаем здесь можно считать состояние сплава какого-либо металлического окисла и кремнезема. При постоянной температуре для него должно быть действительным выражение:

$$\frac{C_{\text{MeO}} \times C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{MeSiO}_3}} = K,$$

где MeO обозначает металлический окисел, а C_{MeO} , C_{SiO_2} , C_{MeSiO_3} — концентрации находящихся в равновесии веществ, при чем K есть константа, зависящая для определенного MeO только от температуры. Это выражение гласит: отношение произведения концентраций свободных окислов к концентрации недиссоциированной части постоянно при постоянной температуре. Если, следовательно, путем прибавления SiO_2 , мы повысим его концентрацию, то, чтобы величина дроби

$$\frac{C_{\text{MeO}} \times C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{MeSiO}_3}}$$

осталась неизменной, должно будет образоваться новое количество MeSiO_3 за счет MeO и SiO_2 . В этом случае говорят, что „диссоциация

понижается". Свободного MeO станет меньше, но зато возрастет количество нерасщепленного MeSiO_3 .

Степень диссоциации зависит от силы оснований и кислот. При одном и том же молекулярном отношении между основанием и кислотой, соль более сильной кислоты менее диссоциирована, чем соль более слабой кислоты при той же температуре; так, напр., борат натрия диссоциирован слабее чем его силикат.

Эти равновесия становятся запутанными в стекольных сплавах, т. к. в них всегда содержится больше двух окислов. Последнее обстоятельство делает также возможным образование двойных солей, которые в свою очередь подвергаются термической диссоциации. Но об образующихся в стеклах двойных соединениях почти ничего не известно. Установлено с несомненностью лишь существование тетрасиликатов $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, которые диссоциируют при более высокой температуре (тетрасиликат натрия распадается уже при температуре плавления). Нужно иметь в виду также возможность образования и разложения калийно-натриевых соединений согласно уравнению:



Термический анализ системы $\text{CaSiO}_3 - \text{Na}_2\text{SiO}_3$ указывает также на существование соединения $2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 3 \text{CaSiO}_3$ (см. стр. 28). Относительно его устойчивости при температурах выше точки плавления ничего не известно.

Кроме того, на равновесие влияет то обстоятельство, что более сильная кислота вытесняет более слабую из ее солей. С несомненностью можно принять, что в натриевых боросиликатных стеклах устанавливается равновесие:



которое сдвигается при изменении температуры. Если существует возможность образования более трудно-растворимых боратов, то при прибавлении ограниченного количества борного ангидрида может наступить улучшение стекла (см. также стр. 123). Необходимо иметь в виду также существование двойных солей типа $\text{NaBO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3$, аналогичного доказанным $\text{NaBO}_3 \cdot \text{NaPO}_3$ и $\text{KBO}_3 \cdot \text{KPO}_3$. Их диссоциация еще более запутывает явление.

В заключение следует отметить также и диссоциацию, с образованием в стекле ионов, о чем мы, правда, пока знаем еще очень мало.

Итак, в равновесиях между ионами, между свободными окислами основного и кислотного характера, между силикатами и двойными силикатами мы имеем важнейшую причину понижения выщелачиваемости стекол при прибавлении трудно-растворимых соединений, и в особенности кремнезема. Определить степень расщепления в настоящее время представляется чрезвычайно затруднительным, так как некоторые силикаты имеют настолько сильную склонность к гидролизу, что их роль в выщелачиваемости невозможно отделить от действия свободных окислов. Относительно присутствия свободного кремнезема, повидимому, сомнений не существует. Но известные признаки указывают также и на присутствие в стекле свободных основных окислов. Так, напр., известно, что стекла, очень богатые окисью свинца, окрашены в желтый цвет, и можно, по всей вероятности, принять вместе с Бэком (Беск) ¹⁾, что это окрашивание

¹⁾ См. окись свинца, глава 2.

вызвано свободной окисью свинца, которая, как известно, имеет желтую окраску. На возможность сохранения в стекле свободных окислов указывает также то обстоятельство, что в стекле могут растворяться, окрашивая его в фиолетовый цвет, более высокие окислы марганца, в то время, как соли таких окислов удавалось получить лишь при сравнительно очень низких температурах. Развиваемый здесь взгляд подкрепляется также тем, открытым Зигмонди (Zsigmondy, см. цветные стекла, стр. 190), фактом, что при возрастании содержания кислоты, т. е., при возрастании соединения в виде закиси марганца, количество окрашивающей окиси марганца уменьшается.

Я полагаю, что, приняв во внимание влияние температуры, мы сможем считать доказанным тот взгляд, согласно которому регулируемое термическими равновесиями соотношение свободных и связанных окислов оказывает влияние на свойства стекла. При возрастании температуры диссоциация должна увеличиваться (константа K делается больше); она уменьшается при понижении температуры (K становится меньше). Таким образом, первоначальный осветленный стекольный сплав содержит гораздо больше свободных оснований, чем охлажденное стекло. Содержание свободных окислов будет зависеть у данного стекла от способа охлаждения. Сомнительно, чтобы обратный процесс соединения кислоты и основания в соль протекал так быстро, чтобы во время охлаждения постоянно могло устанавливаться состояние равновесия, отвечающее существующей в данный момент температуре. Скорее следует принять, что путем внезапного охлаждения можно удержать, „закалить“ состояние равновесия, соответствующее более высокой температуре. В пользу этого говорят наблюдения в глазурной технике, где было найдено, что выпущенные в воду глазурные сплавы легче подвергались разложению, чем медленно отвердевшая в печи на черепке глазурь.

Аналогичные наблюдения на стекле были сделаны с иенским посудным стеклом 196^{III}. При помощи зоиновой пробы Милиуса (см. стр. 94). Государственный Физико-Технический Институт ¹⁾ (Phys.-Techn. Reichsanstalt) нашел для него следующие величины выщелачиваемости:

В течение 3-х часов при 80° растворилось 1000 мгр. Na_2O на 100 кв. см. поверхности:

Неотожненное стекло	18,2
Отожненное	5,15

До сих пор это улучшение качества стекла путем отжига приписывалось действию дымовых газов каленицы, содержащих SO_2 . Но, наряду с этим, мы имеем право считать причиной улучшения и обратную реакцию образования силикатов и боратов за счет свободных окислов, прежде всего—окислов щелочных металлов, а также образование менее поддающихся разложению двойных солей.

Многу был предпринят грубый ориентировочный опыт со стеклянными слезками, сплавленными из тюрингенского стекла и представляю-

¹⁾ Прейс-курант фирмы Schott u. Gen. Jena: Jenaer Geräteglas 1893 г.

щими собою внезапно охлажденный сплав; употребленный в виде порошка, полученного между ситами с 100 и 70 отверстиями на кв. см., он дал 27,5 mgr. выщелоченного вещества, тогда как те же слезки, но в меру отоженные, хотя и не совсем свободные от натяжений, дали лишь 19,6 mgr., считая на ту-же поверхность стекла. В опытах Ходкинса (Hodkins) и Тэрниера¹⁾, применивших автоклавный метод для исследования выдутых в форме и прессованных изделий, а также литых стекол, отдельные, более богатые шлифами, места этих изделий обнаруживали более сильное разъедание. Оно также могло бы быть объяснено не только большей поверхностью этих участков стекла, но и внезапным их охлаждением, обусловившим сохранение равновесия, отвечающего более высокой температуре.

Внезапно охлажденные части обнаруживают более сильную диссоциацию и вместе с тем большую выщелачиваемость.

В этом, как мне кажется, заключается веское указание на то, что для выщелачиваемости стекла имеет решающее значение не только состав сам по себе, но также и то обстоятельство, как долго данное стеклянное изделие оставалось на различных стадиях своего изготовления при имеющих решающее влияние температурах. Влиять могут уже продолжительность и температура очистки; поэтому между стеклом, сваренным в ванне, и стеклом, сплавленным из той-же смеси в горшке, могло бы возникнуть различие. Этим объяснилось бы то случайно сделанное на практике наблюдение, что два сорта стекла одинакового состава, полученные различными способами на различных заводах, обладают не вполне одинаковыми свойствами. Но еще значительнее будет влияние охлаждения, потому что именно здесь от способов формования и отжига отформованного изделия будет зависеть, как далеко пойдет обратное образование диссоциировавших при температуре плавления соединений. Отвечающие более высокой температуре степень диссоциации и соотношение количеств свободных и связанных окислов будут зафиксированы внезапным охлаждением на холодных поверхностях формы и сохранены в подвергаемом отжигу изделии. Хороший отжиг, т. е. достаточно медленное прохождение тех температур, при которых еще существует довольно сильное движение молекул стекла, делает возможным установление равновесий, отвечающих более низким температурам данного стекла. Таким образом, этот „ход температуры изготовления“, как я назвал бы вкратце влияния, оказываемые на изделие процессом производства, делает действие „молекулярного отношения“ еще более непостоянным. Но как раз это то вторичное влияние „хода температуры изготовления“ и говорит за наличие диссоциации силикатов, боратов, фосфатов и их двойных соединений.

Сущность предыдущих рассуждений была изложена мною уже в первом издании этой книги, но внимания специалистов они не привлекли. Лишь недавно было указано также и другими авторами на зависимость соотношения количеств свободных и связанных окислов от хода температуры; значение

¹⁾ J. Soc. Glass. Techn. 6. 307 (1923 г.).

этих влияний подчеркивает в особенности Эккерт (Eckert, I. c.), предложивший для них специальный термин: „тепловое прошлое“.

Между тем, данный фактор имеет значение не только для степени выщелачиваемости стекол, но, в значительной мере, определяет и все их свойства. При обсуждении физических свойств стекол мы постоянно будем наталкиваться на тот факт, что одно и то же стекло обладает не вполне одинаковыми свойствами, смотря по тому, хорошо или плохо оно отожжено. Мы увидим, далее, что значительное число свойств стекла может быть с приближением вычислено аддитивно из свойств и содержания входящих в состав стекла окислов. Это соотношение является, однако, по большей части только приблизительным.

Наиболее строго оно выполняется в случае теплоемкости. Вспомним, что из свойств химического соединения, находящегося в неподвижном агрегатном состоянии, аддитивно наиболее точно определяется его молекулярная теплоемкость (из атомных теплоемкостей элементов). Поэтому, теплоемкость смеси соединений, каковою является стекло, определяется из атомных теплоемкостей элементов независимо от того, каким образом они связаны друг с другом. Для теплоемкости стекла безразлично, в каком состоянии находятся окислы: свободны ли они или образуют простые или комплексные соединения. Если, таким образом, теплоемкость стекла вычисляется аддитивно точнее, чем другие свойства, из свойств окислов, то отступления, наблюдающиеся на других свойствах, ясно показывают, что изменчивая группировка окислов в возможные соединения, зависящая от молекулярного отношения окислов и от хода температуры изготовления, действительно существует.

Эти выходящие за пределы нашей темы подробности показывают, кроме того, что в систематическом исследовании физических свойств можно было бы найти более удобный, чем определение выщелачиваемости, путь для раскрытия химического строения стекол. Заслуживающий упоминания почин в такого рода исследованиях был сделан, напр., Цшиммером в его работах о влиянии на показатель преломления стекол различных окислов, в первую голову — борного ангидрида (см. стр. 178).

γ) **Влияние пространственного расположения.** Тот факт, что разъедающее действие реагентов исходит с поверхности и что оно распространяется при помощи легче поддающихся разведению молекул, делает понятным возникновение представления о пространственном расположении молекул и о влиянии этого последнего на химическую стойкость. Эти представления тем более уместны, что наши сведения о „тонком строении материи“¹⁾ претерпели за последнее десятилетие неожиданное развитие. Нельзя также не согласиться, что изложение связанных со стеклом вопросов под углом зрения таких представлений могло бы существенно содействовать их освещению.

Правда, до сих пор едва-ли сделано что-нибудь могущее найти непосредственное применение в стекольном деле. Однако, мы, ни в коем случае, не можем оставить без упоминания работу Тамманна (Tam-

¹⁾ Rinne, Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle, Berlin (Bornträger), 2-3 издание, 22.

та и п), который и эту область обогатил первым руководящим исследованием.¹⁾ Мы исходим из случая, совершенно противоположного стеклу, но надежно вводящего нас в необходимые представления, а именно из случая смешанного кристалла, построенного из двух родов молекул, из которых один растворим, а другой нерастворим в данном реагенте. Тамманн произвел свои исследования со сплавами золота и серебра. Известно, что серебро растворяется в азотной кислоте, а золото нет. Известно, далее, что из богатых золотом сплавов перевести серебро в раствор почти невозможно, тогда как это легко удастся сделать из сплавов, бедных золотом. Какие теоретические представления могут объяснить это поведение? Предполагается, что в изоморфном смешанном кристалле различные молекулы распределены

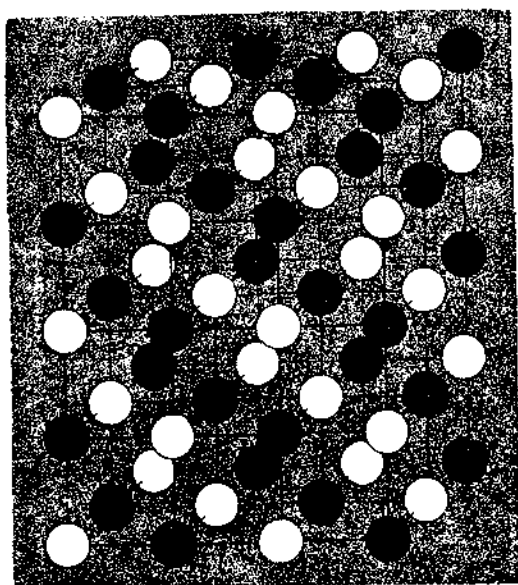


Рис. 53.

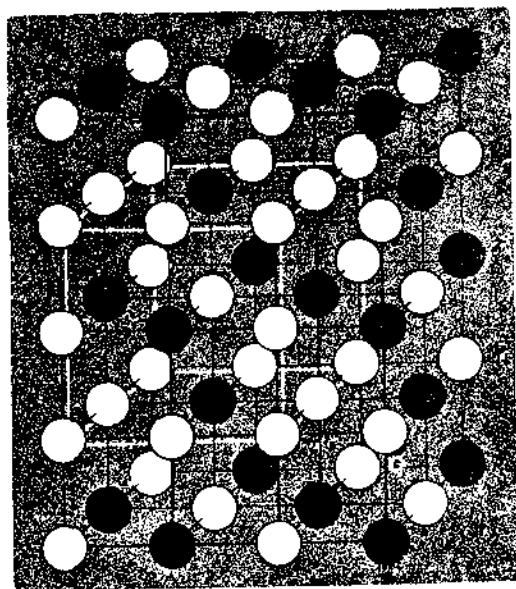


Рис. 54

совершенно равномерно. Золото и серебро кристаллизуются в кубической системе. Простейшей кристаллической формой является куб. Значит, мы получим непрерывный ряд смешанных кристаллов, последовательно заменяя молекулами золота одну, две, три и т. д. до восьми молекул серебра, расположенных в углах куба. Особенное значение в этом ряду имеет смешанный кристалл, содержащий равное число молекул золота и серебра. Составить себе представление о распределении молекул в пространстве, т. е. о „пространственной решетке“, мы можем при помощи рис. 53. Молекулы золота и серебра должны при этом, разумеется, правильно чередоваться. Растворимые в азотной кислоте частицы серебра изображены в виде белых, а нерастворимые в ней золотые частицы — в виде черных шаров. Самый верхний слой молекул обозначен цифрой 1. Если он представляет собою внешнюю поверхность, то лежащие в нем частицы серебра будут растворяться беспрепятственно. Ближайший глубже-лежащий слой обозначен цифрой 2.

¹⁾ Ueber den molekularen Aufbau fester, isotroper und anisotroper binärer Mischungen Z. f. anorg. Chem., 90, 297. (1915 г.).

Мы видим, что все растворимые серебряные частицы закрыты здесь лежащими как раз над ними нерастворимыми молекулами золота. Действовать азотной кислоте в данном случае труднее, т. к. частицы серебра „защищены“. Эти защищенные места повторяются и в более глубоких слоях. (3, 4 и т. д.).

Повысим теперь содержание серебра таким образом, чтобы в каждом элементарном кубе молекулой серебра заместились еще одна частица золота, и при том „поочередно“ были замещены лишь те золотые молекулы, которые лежат на линиях, параллельных трем главным направлениям; тогда получим и „пространственную решетку“, изображенную на рис. 54. Белые шары, изображающие растворимые молекулы, лежат теперь по несколько друг над другом; при этом на нарисованных белой краской линиях, как бы соединяющих восемь элементарных кубов в один большего размера, располагаются лишь такие растворимые молекулы. Результатом будет быстрое растворение кислотой этих рядов серебряных молекул и отдельной молекулы, лежащей в центре упомянутого комплекса. Таким образом, при изображенном на рис. 54 расположении мы можем ожидать скачкообразного, в сравнение с расположением, указанным на рисунке 53, увеличения количества растворенного серебра.

Каков же состав таких сплавов? В случае рис. 53 мы имеем 4 моля серебра на 4 моля золота или на 8 молей сплава, т. е. $\frac{1}{2} = 0,5$ серебра на единицу сплава. В случае рис. 54 налицо имеется $\frac{5}{8} = 0,625$ серебра. Таким образом, описанные выше пространственные распределения позволяют ожидать, что сплавы золота и серебра, в которых молекулярная дробь серебра составляет меньше чем 0,5 будут почти нерастворимыми; при переходе же этой границы немедленно будет обнаруживаться значительная растворимость. Тамманн подверг обработке азотной кислотой в одинаковых условиях целый ряд сплавов золота и серебра и определил, какая часть α содержащегося в сплаве серебра переходила при этом в раствор.

Эта дробь $\alpha = \frac{\text{перешедшему в раствор количеству Ag}}{\text{первоначально содержащееся в сплаве количество Ag}}$ и выражает полученные относительно растворимости выводы. В следующей таблице приведен поясняющий эти результаты пример:

Число молей серебра, приходящееся на единицу сплава	α	Число молей серебра, приходящееся на единицу сплава	α
0,7324	1,0	0,5985	0,98
0,6902	1,0	0,5480	0,44
0,6464	0,99	0,4951	0,0069

Таким образом, при содержании Ag, большем 0,60, количество растворенного серебра равняется содержащемуся в сплаве ($\alpha = 1$), т. е. все серебро из сплава переходит в раствор. По мере приближения молекулярной дроби серебра к 0,5, растворимость быстро падает и как скоро сплав будет содержать меньше 0,5 серебра, растворимость делается ничтожной. Таким образом, наблюдается полное согласие с тем, что ожидалось на основании распределения молекул в пространственной решетке.

Можно, следовательно, говорить об отчетливо выраженном „пространственном защитном действии“, производимом на серебряные молекулы молекулами золота: при соответственной пространственной решетке ($Ag < 0,5$) молекулы серебра находятся в „защищенных положениях“. Это рассмотренное на сплавах золота и серебра явление может быть широко обобщено. Тамманн доказал его для системы: золото—медь, и весьма вероятно, что эта закономерность распространяется на все кристаллизующиеся в кубической системе изоморфные смешанные кристаллы, образованные двумя веществами, из которых одно (А) нерастворимо в данном агенте, а другое (В) — растворимо в нем. Это поведение изображено графически на рис. 55 при помощи точечного пунктира. При высоком ($> 0,6$) содержании в сплаве растворимого вещества В, оно нацело переходит в раствор. Растворимость очень быстро падает при содержании В от 0,6 до 0,5 и делается равной нулю, когда содержание В становится $< 0,5$.

Этот вывод нельзя переносить на стекла. Он служит нам лишь для того, чтобы ясно выделить сущность рассматриваемых явлений, которые были установлены на смешанных кристаллах. Стекло же представляет собой „неподвижную жидкость“. Эти соображения показывают, как важно проводить различие между „неподвижной жидкостью“, т. е. стеклом, и „твердым раствором“, т. е. изоморфным смешанным кристаллом, примером которого являются также и многие продукты расстекловывания. В жидкости не существует правильного распределения молекул: они не прикреплены ни к какому определенному месту в пространстве. В ней господствует полный хаос, и частицы находятся в состоянии беспорядочного движения, причем каждая молекула движется туда и сюда среди других то свободно, то ударяя, то принимая удары,—как комар в рою. Таково состояние жидкого стекла во время очистки. В отвердевшем же стекле движение практически отсутствует, но неправильность и случайность распределения молекул продолжают существовать.

Итак, в отвердевшем стекле молекулы расположены в совершенном беспорядке. Чтобы иметь возможность и здесь проследить те процессы, которые происходят при действии растворяющих агентов, Тамманн ограничивается сперва тем случаем, когда стекло содержит лишь два вида молекул, из которых один (В) растворим, а другой (А) нерастворим, и которые не вступают между собою в соединение. Этот случай был исследован на стеклах, состоящих только из борного ангидрида и кремнезема. Несмотря на беспорядочное распределение, можно принять, что повсюду в стекле частицы вещества В окружены некоторым числом молекул вещества А. При известном числе этих последних, молекула вещества В может быть так плотно окружена, что она будет защищена от растворения. Такую совокупность, которая могла бы состоять из 5 молекул (4 мол. А и 1 мол. В), можно в этом случае назвать „защищенным комплексом“. Так как в данной смеси могут одновременно существовать и все другие возможные распределения молекул А и В, то в защищенном положении окажется лишь ничтожная дробная часть вещества В. При помощи теории вероятностей Тамманн вычисляет, какая часть молекул вещества В может находиться в стекле данного состава в виде таких защищенных комплексов, если состав комплекса задан. В случае комплекса, состоящего из 5 молекул ($4A + 1B$), а стекла—из равного числа молей веществ А и В, вероятность получается равной, примерно, $\frac{1}{32}$. Если защищенный комплекс состоит

из 6 молекул (5 А окружают 1 В), то вероятность равняется $1/64$. Вероятности появления защищенных комплексов другого состава и в других стекловых сплавах имеют иные величины. Принято было во внимание также и то, что 2 или 3 молекулы вещества В могут лежать в непосредственной близости и должны быть защищены большим числом молекул А. Были учтены также и другие способы защиты, обусловленные надлежащим взаимным расположением незащищенных и защищенных комплексов. Однако, вычисление показывает, что первое защитное расположение (с ядром из одной молекулы вещества В) сильно преобладает, а остальные расположения можно при вычислении игнорировать.

Если эти представления верны, то при полном выщелачивании стекла с растворителем должны сохраниться лишь защищенные комплексы. Таким образом, при продолжительной обработке водою избранного выше в качестве примера стекла, состоящего из равного числа молекул веществ А и В, оно должно подвергнуться глубокому разрушению в том случае, когда главный защищенный комплекс заключает в себе 5 молекул А и 1 В; в остатке должна бы находиться лишь $1/64 = 0,0156$ В. При обработке водою стекла, состава: $1 \text{ B}_2\text{O}_3 - 1 \text{ SiO}_2$, был получен остаток, содержащий 0,0170 борного ангидрида, что удовлетворительно согласуется с предсказанием. Отсюда можно сделать вывод, что, для защиты борного ангидрида кремнеземом, в комплекс соединяются 5—6 молекул; таким образом, на 1 молекулу B_2O_3 приходится 4—5 молекул SiO_2 . Не все экспериментальные результаты согласуются так хорошо; совпадая более или менее при относительно высоких содержаниях SiO_2 , они совершенно расходятся с теорией для смесей, содержащих более чем $0,5 \text{ B}_2\text{O}_3$. Тамманн объясняет это адсорбцией борного ангидрида гидратированным кремнеземом.

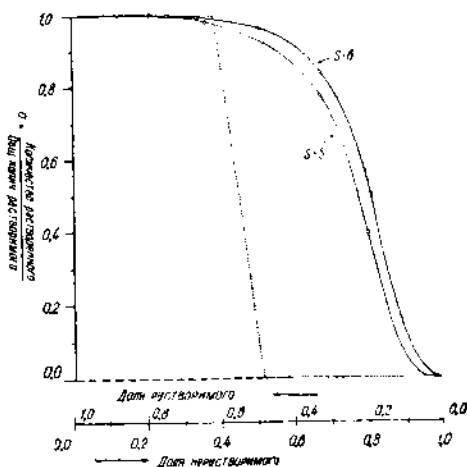


Рис. 55.

Если отвлечься от этого обстоятельства, то получается картина, представленная на рис. 55. Кривые здесь изображают растворимость стекол в зависимости от их состава для тех случаев, когда защищенный комплекс заключает в себе 5 ($S=5$) и соотв. 6 ($S=6$) молекул. При этом стекла состоят из совершенно нерастворимого (А) и растворимого (В) компонентов.

Мы видим, что в случае системы: $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ минимальная растворимость наблюдается лишь при очень высоком содержании SiO_2 (начиная от $0,1 \text{ B}_2\text{O}_3$ на $0,9 \text{ SiO}_2$ и выше). Если перейти это содержание B_2O_3 , то выщелачиваемость борного ангидрида чрезвычайно быстро возрастает и при составе: $0,5 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$ становится практически полной. Этот рисунок ясно показывает также те различия, которые существуют между данным случаем и рассмотренным выше случаем изоморфных смешанных кристаллов.

Не подлежит сомнению, что такая трактовка вопроса проливает новый свет на теорию разлагаемости стекол и что основательная проработка этих новых воззрений будет сопровождаться также и практическими результатами. Правда, разработка в этом направлении вопроса

о технических стеклах чрезвычайно трудна по целому ряду причин. В технических стеклах мы имеем дело с большим числом разнородных молекул. Путем обменного разложения из растворимых молекул могут образоваться новые, нерастворимые. Молекулы, сами по себе нерастворимые, могут при действии воды подвергаться гидролитическому расщеплению; растворимая часть образовавшихся продуктов будет унесена, а нерастворимые молекулы перейдут под влиянием других в раствор. Совместное действие всех этих причин вызывает такие осложнения, которые лишь с трудом могут быть разъяснены. Но все же следует усвоить представление о защитном действии путем пространственного окружения растворимых молекул нерастворимыми: качественно этот взгляд приводит к тем же выводам, которые я развил на стр. 118 и 120.

е) Практические стекла. В дополнение к этим общим рассуждениям представляется желательным получить несколько более определенные указания, применимые для составления отдельных сортов стекол. В этом отношении лучше всего базироваться, по возможности, на испытанных составах. Возникает вопрос, каким образом производить сравнение. Относительно этого можно сказать следующее: так как анализ дает состав непосредственно в весовых процентах окислов и так как из состава шихты тоже легко можно вычислить процентный состав, то наиболее удобным является выражение состава стекол в весовых процентах окислов. Выраженный таким способом анализ представляется единственным, исключительно применяемым на практике методом сравнения состава стекол.

Но при желании глубже проникнуть в действие отдельных окислов, необходимо принимать во внимание молекулярные отношения. Предыдущие страницы показывают, что выщелачиваемость отдельных окислов связана определенным образом с характером их молекул; они же показывают—и это особенно важно—что род и количество образующихся соединений обусловлены молекулярным отношением отдельных, входящих в состав стекла окислов и что, наконец, представление о пространственном защитном действии, производимом нерастворимыми молекулами на растворимые частицы, также связано с молекулярными воззрениями. Поэтому в основание более глубоких исследований необходимо положить молекулярное отношение. Это можно сделать, представив состав в молекулярных процентах, т. е. определив приходящихся на 100 гр. мол. стекла числа гр. молей отдельных окислов. Сумма молярных количеств всех входящих в состав стекла окислов будет тогда равна 100. Этот способ очень удобен, и его следует применять в тех случаях, когда, например, желая нанести три главных компонента в треугольной системе координат (см. стр. 29). Как и всякое процентное исчисление он имеет тот недостаток, что вызывает сильное скопление процентных чисел в отдельных областях системы и недостаточно выявляет существующие на самом деле различия в молекулярном отношении. Лучше поэтому исходить из представления о стекле, как о растворе и рассматривать один из окислов как растворитель. Это до некоторой степени произвольно, т. к. дело идет здесь о состоянии взаимного растворения. Старый

взгляд, согласно которому состав стекол связан с молекулярными отношениями, лежащими в узких пределах, не отвечает действительности. А именно, на основании сказанного выше, совершенно должно быть отвергнуто представление об исключительном образовании определенных силикатов. Нужно лишь напомнить о том, что существуют стекла, у которых сильно преобладают основные окислы. Так, напр., изготовлены стекла, содержание цинка в которых превосходит таковое в метасиликате цинка. Однако это соотношение—исключение, и в большинстве стекол кремнезем находится в столь больших количествах, что мы можем рассматривать его как растворитель. Ничто не препятствует перенесению полученных на таких стеклах результатов, также и на другие. Поэтому, для характеристики молекулярного отношения, в дальнейшем приведены преимущественно числа гр. мол. основных окислов, приходящиеся на 100 гр. мол. SiO_2 . В случаях окиси алюминия и борного ангидрида может возникнуть сомнение, каким образом принять их в соображение. Учитывая незначительную растворимость глинозема и часто допускавшийся факт образования алюминио-кремневой кислоты, следует окись алюминия отнести к кремнезему, и, следовательно, рассчитывать молекулярное отношение на 100 гр. мол. $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Равным образом делается это и в случае борного ангидрида, учитывая сильное его влияние на соотношения количеств свободных и тем или другим способом связанных окислов.

Желательно употреблять только такие стекла, для которых существует надежное, сопровождаемое анализом исследование выщелачиваемости. Однако, удовлетворяющий этому условию материал весьма немногочислен, т. к. при таких исследованиях, особенно при новейших, часто отсутствуют данные о составе стекол. И даже там, где имеются данные о составе и выщелачиваемости, очень трудно оценить результат, ибо применяемые для определения выщелачиваемости методы слишком сильно отличаются друг от друга.

Обозначать стекла мы будем по уже неоднократно употреблявшейся нами классификации: щелочные силикатные стекла, с высоким содержанием глинозема, свинцовые стекла, боросиликатные и т. д.

а). Щелочные силикатные стекла. Для этой группы существует ряд определений растворимости. В таблицах 22, 23, 24 и 25 они сопоставлены с данными о составе. Здесь то как раз и обнаруживается, что данные относительно выщелачиваемости очень трудно сделать сравнимыми между собой, а потому трудно и оценить их. Все же, путем сравнения методов и результатов, я попытался привести их в связь с гидrolитической классификацией М и л у с а (см. стр. 95).

Таблица 22 содержит ряд оконных стекол, из которых стекла под №№ 1—7 исследованы Вебером (Weber), а №8—мною. Точные данные относительно выщелачиваемости здесь отсутствуют, так как Вебер определял ее при помощи своего, описанного на стр. 91, чисто-качественного метода.

Таблица 23 содержит известково-щелочные силикатные стекла, исследованные М и л и у с о м и Ф ö р с т е р о м путем выщелачивания стеклянных зерен по тому-же способу, каким было произведено изучение

известково-щелочных стекол с переменным отношением щелочи к извести (см. стр. 109). Чрезвычайно трудно поставить это совершенно иначе сделанное исследование в связь с более поздней гидролитической классификацией, опорой в данном случае является, однако, то, что стекло № 15 обнаруживает выщелачиваемость, одинаковую с иенским термометрическим стеклом 16^{III}, которое было изучено в этой же работе; стекло же 16^{III} принадлежит ко II классу гидролитической классификации.

Таблица 24 содержит результаты первого исследования, произведенного Милиусом и Фёрстером, при котором выщелачиваемость определялась при помощи иодазина непосредственно на выдутых формовых поверхностях. Однако же, по большей части забывают, что тогдашний способ исследования не вполне еще соответствовал современному. В то время (1891 г.) выщелачивание производили в течение трех дней при 20°, а затем в продолжение одного часа при 80°. Позднее Фёрстер установил на основании своих наблюдений, что, для получения

Т а б л и ц а 22.

Прочные известково-натриевые силикатные стекла.

(Оконные и зеркальные).

№№ 1—7 по Р. Веберу (R. Weber), Poggendorfs Ann., новая серия, 6, 443 (1878 г.).
№ 8—по исследованию издателя (1922 г.).

№№ по порядку	1	2	3	4	5	6	7	8
№№ оригинала	1	2	3	4	5	6	7	—
Сорт стекла	Окон- ное	Окон- ное	Окон- ное	Окон- ное	Окон- ное	Окон- ное	Зер- каль- ное	Окон- ное
SiO ₂	71,23	71,03	71,92	73,35	72,68	72,66	70,58	72,76
Al ₂ O ₃	1,70	2,98	0,85	0,73	1,06	0,95	1,01	0,8
CaO	17,39	15,92	13,65	11,91	12,76	15,20	16,07	13,6
MgO	0,20	0,15	0,16	0,71	0,26	0,25	0,80	—
Na ₂ O	10,78	10,76	13,42	13,12	13,24	10,94	11,77	12,31
На 100 молей SiO ₂ { CaO . .	25,0	24,0	20,8	18,8	19,2	22,7	26,3	19,9
приходится: молей { Na ₂ O . .	15,0	14,3	18,4	17,0	17,3	13,6	15,9	16,9
Молекулярное отношение: Na ₂ O : CaO : SiO ₂	0,6 : : 1,4	0,6 : 1 : : 4,17	0,88 : : 1,4,9	0,9 : : 1,5,3	0,9 : 1 : : 5,19	0,6 : : 1,4,4	0,6 : 1 : : 3,8	0,85 : 1 : : 4,97
Необходимое по Чейшнеру чи- сло молей SiO ₂	4,08	4,08	5,3	5,4	5,4	4,08	4,08	5,17
Кремнезем стекла — кремнезем формулы ¹⁾	— 0,08	+ 0,09	— 0,4	— 0,1	— 0,21	+ 0,38	0,28	0,2
Класс	не определен; вероятно все II.							II

¹⁾ Разность между числом молей SiO₂, вычисленным по формуле Чейшнера и числом молей SiO₂, приходящимся в стекле на каждый моль CaO

Т а б л и ц а 23.

Известково-щелочные силикатные стекла различной прочности.

По исследованиям Миниуса и Фёрстера. (Метод: выщелачивание стеклянных зерен, см. стр. 100; оригинал: Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1092 (1889 г.).

№№ по порядку	9	10	11	12	13	14	15
	1	2	3	4	5	6	8
№№ оригинала							
С о р т с т е к л а	Желтое, бо- гатое ще- лочью стекло	Плохое тю- рингенское стекло	Стекло фир- мы Tittel & Co.	Бутылочное стекло фир- мы Schilling- Gehlbach	Богемское стекло фир- мы Kavalier	Рейнское оконое стекло	Зеленое бу- тылочное стекло Char- lottenburg
Состав в весовых процентах	60,49	69,92	71,5	75,2	78,3	71,2	63,5
	13,25	6,6	7,1	4,2	13,3	—	1,3
	15,41	16,5	14,3	11,9	1,4	13,5	9,5
	5,42	3,75	6,7	8,3	6,8	13,4	14,0
На 100 молей SiO_2 приходится молей:	14,0	6,04	6,36	5,80	10,9	—	1,31
	25,10	23,0	19,45	15,40	1,8	18,44	14,55
	30,10	29,04	25,81	21,20	13,7	18,44	15,86
	43,8	31,0	27,9	23,1	17,3	18,44	16,3
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ исправлен	9,64	5,77	10,08	11,87	9,34	22,92	23,7
Молекулярное отношение:	4,06 : 1 : 10,3	5,03 : 1 : 17,33	2,56 : 1 : 9,92	1,79 : 1 : 8,42	1,47 : 1 : 10,7	0,805 : 1 : 4,36	0,7 : 1 : 4,22
Множитель формулы Цейшнера	0,36	0,21	0,25	0,27	0,79	0,0	0,08
Число молей SiO_2 по формуле Цейшнера	3,36	3,21	3,25	3,27	3,79	3,0	3,08
SiO_2 стекла — SiO_2 формулы	58,5	84,5	24,5	13,52	11,9	4,94	4,59
	—48,2	—67,2	—14,08	—5,1	—1,2	—0,58	—0,37
Выщелачиваемость: Общее количество рас- творявшегося вещества в мгр.	242,2	91,4	27,8	11,8	10,8	8,9	5,9
К л а с с	IV	IV	III	II	II	II	II

сравнимых величин, выщелачивание необходимо, после обычной предварительной обработки, вести в течение 7 дней при 20° и трех часов при 80°. В виду этого нельзя также и непосредственно использовать данные этой таблицы для классификации Милиуса. Необходимо еще упомянуть, что в оригинале они приведены в тысячных долях миллиграмма на квадрат. дециметр. Чтобы выразить эти величины в тех единицах, которыми пользуется современная классификация, они даны в наших таблицах в миллиграммах щелочи на квадрат. метр. Эти числа получаются делением чисел оригинала на десять.

Величины таблицы 25 представляют собою единственные данные, полученные по способу, который довольно близок к применяемому в настоящее время Милиусом. Они были получены самим Фёрстером, который, как уже сказано, ввел этот метод исследования.

Т а б л и ц а 24.

Известково-щелочные силикатные стекла различной прочности.

По исследованиям Милиуса и Фёрстера.

Метод: выщелачивание сосудов, титрование иодозиноом (см. стр. 94). Оригинал:

Z. f. Instrumentenkunde, 11, 311, (1891 г.).

№№ по порядку		16	17	18	19	20	21
№№ оригинала		1	2	3	1	10	14
Сорт стекла:		Kähler & Martini	Schweig & Co	Kavalier	Богемск. полое стекло	Leybold'a приемник	Schilling
Состав в весовых %	SiO ₂	75,4	78,8	79,1	76,5	76,5	73,1
	Al ₂ O ₃	1,0	0,3	0,2	0,6	0,6	2,2
	K ₂ O	4,1	3,6	6,7	5,5	6,6	5,3
	Na ₂ O	9,3	10,1	6,4	9,2	10,4	13,4
	CaO	9,9	7,2	7,6	8,2	5,9	5,8
На 100 молей SiO ₂ приходится молей	K ₂ O	3,69	2,92	5,42	4,58	5,49	4,56
	Na ₂ O	11,86	12,47	7,87	11,64	13,15	17,53
	K ₂ O + Na ₂ O	15,55	15,39	13,29	16,22	18,64	22,09
	K ₂ O + Na ₂ O исправлен	17,3	16,4	15,1	17,8	20,5	23,6
	CaO	14,04	9,82	10,33	10,47	8,25	8,39
Молекулярное отношение:	(K ₂ O + Na ₂ O) : : CaO : SiO ₂	1,10 : 1 : 7,17	1,58 : 1 : 10,18	1,28 : 1 : 9,68	1,41 : 1 : 8,72	2,26 : 1 : 12,1	2,63 : 1 : 11,9
	K ₂ O : (K ₂ O + Na ₂ O)	0,237	0,190	0,408	0,282	0,294	0,207
	Множитель формулы Чейшнера	3,237	3,190	3,408	3,282	3,294	3,207
Число молей SiO ₂ по Чейшнеру		7,22	11,15	10,76	8,47	20,1	25,4
SiO ₂ стекла—SiO ₂ формулы		-0,05	-0,97	-1,08	+0,25	-8,00	13,5
Выщелачиваемость в мгр. м ² ; щелочи:							
3 дня при 20°		0,10	0,15	0,21	1,0	1,3	2,6
1 час при 80°		0,67	0,89	0,89	4,3	17,6	27,0
Гидролит, класс.		II	II	II	III	IV	IV

С этими стеклами, обыкновенно, возникают затруднения, вызванные временным присутствием в них как окиси калия, так и окиси натрия. При исчислении в весовых процентах, замещение одной весовой части окиси натрия равным количеством окиси калия оказывает незначительное влияние, т. к. при этом одна гр. мол. Na_2O замещается гр. $\frac{62}{96}$ мол. K_2O , что можно рассчитать по молекулярным отношениям. Это замещение соответствует в молекулярных отношениях меньшему количеству окиси калия, чем того требует растворимость. Обсуждая эти вопросы раньше, я сделал предложение ¹⁾, которое сводилось приблизительно к тому, чтобы положить $\frac{3}{4}$ гр. мол. окиси калия равными, по влиянию на выщелачиваемость, одному молу окиси натрия. Обработка приведенного здесь материала показала, что это допущение близко к действительности и может, вообще говоря, считаться достаточным для практических целей.

Неоднократно пытались найти закономерную связь между составом и химической устойчивостью известково-щелочных стекол. Просмотрев соответствующий материал, я пришел к убеждению, что лучше всего это можно сделать графическим путем. При этом желательно, чтобы о выщелачиваемости какого-либо стекла можно было заключать непосредственно по его составу. Очень оригинальным образом выполнил это Шаллер (Schaller)²⁾, связав при помощи кривых точки, изображающие состав одинаково-устойчивых стекол. Полученная таким способом совокупность кривых позволяет, при достаточно плотном их расположении, непосредственно определять выщелачиваемость. Я воспользовался этим способом изображения, с тою лишь разницей, что я наношу на абсциссу число молекул окиси, приходящихся на 100 молекул SiO_2 , и на ординату такое же число молекул щелочи (т. е. $a\text{Na}_2\text{O} + \frac{3}{4}b\text{K}_2\text{O}$, где a и b суть числа молекул Na_2O и K_2O , содержащихся в стекле на 100 молекул SiO_2). Этим способом получены точки изображенной на рис. 56 системы; стоящие при них значки позволяют непосредственно распознать различные стекла, заимствованные из таблиц 22—25.

Для разграничения поля на области, характеризующиеся различными степенями разлагаемости, я также воспользовался кривыми Шаллера. Эти кривые можно охватить эмпирической формулой и путем изменения констант сдвигать их в поле. Таким образом были получены кривые, на которых лежат пограничные величины, даваемые Милнусом для его гидролитической классификации. Охваченные кривыми поля обозначены цифрами II, III, IV и V. Все точки, лежащие в поле III, т. е. между пограничными кривыми II—III и III—IV, изображают состав более твердых аппаратных стекол. При этом классификация содержащихся в таблицах стекол и расположение пограничных кривых были установлены независимо друг от друга, и мне кажется заслуживающим внимания тот факт, что в существенном кривые действительно правильны. Прежде всего, те точки, которые принадлежат устойчивым стеклам таблицы 25-ой, показанным на диаграмме при помощи трех концентрических

¹⁾ Dralle, Glasfabrikation. I-ое издание, стр. 100 (1911 г.).

²⁾ Z. f. angew. Chem. 22, 2309 (1909 г.).

Щелочные силикатные стекла различной прочности.

По исследованиям Фюрстера.

Метод: выщелачивание сосудов, титрование ионованином (см. стр. 94). Оригинал: Zeitschr. f. analyt. Chemie 34, 381 (1894 г.).

№№ по порядку	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
№№ оригинала	3	4	5	6	7	8	9	11	15	16
Сорт стекла										
Состав в весовых %	SiO ₂ 75,9 Al ₂ O ₃ 0,3 K ₂ O 5,8 Na ₂ O 7,6 CaO 10,4	SiO ₂ 76,6 Al ₂ O ₃ 0,6 K ₂ O 6,6 Na ₂ O 6,7 CaO 9,5	SiO ₂ 76,8 Al ₂ O ₃ 0,4 K ₂ O 6,2 Na ₂ O 6,4 CaO 10,0	SiO ₂ 76,3 Al ₂ O ₃ 0,3 K ₂ O 7,0 Na ₂ O 8,3 CaO 8,1	SiO ₂ 75,1 Al ₂ O ₃ 0,5 K ₂ O 11,8 Na ₂ O 4,9 CaO 7,6	SiO ₂ 77,6 Al ₂ O ₃ 0,3 K ₂ O 4,3 Na ₂ O 10,0 CaO 7,8	SiO ₂ 77,2 Al ₂ O ₃ 0,4 K ₂ O 4,6 Na ₂ O 10,1 CaO 7,7	SiO ₂ 70,6 Al ₂ O ₃ 2,9 K ₂ O 0,6 Na ₂ O 14,3 CaO 11,2	SiO ₂ 74,1 Al ₂ O ₃ 0,4 K ₂ O 9,7 Na ₂ O 9,0 CaO 6,8	SiO ₂ 68,9 Al ₂ O ₃ 3,2 K ₂ O 6,7 Na ₂ O 13,7 CaO 7,2
Na 100 молей SiO ₂ приходится молей:	K ₂ O 4,89 Na ₂ O 9,74 K ₂ O + Na ₂ O 14,63 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 16,62 CaO 14,7	K ₂ O 5,51 Na ₂ O 8,51 K ₂ O + Na ₂ O 13,02 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 14,9 CaO 13,3	K ₂ O 5,19 Na ₂ O 8,11 K ₂ O + Na ₂ O 13,30 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 15,0 CaO 14,0	K ₂ O 5,87 Na ₂ O 10,58 K ₂ O + Na ₂ O 16,45 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 18,4 CaO 11,42	K ₂ O 10,06 Na ₂ O 6,35 K ₂ O + Na ₂ O 16,41 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 19,8 CaO 10,88	K ₂ O 3,55 Na ₂ O 12,53 K ₂ O + Na ₂ O 16,08 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 17,30 CaO 10,81	K ₂ O 3,81 Na ₂ O 12,72 K ₂ O + Na ₂ O 16,53 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 17,8 CaO 10,73	K ₂ O 0,53 Na ₂ O 19,14 K ₂ O + Na ₂ O 19,67 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 19,85 CaO 16,60	K ₂ O 10,55 Na ₂ O 11,81 K ₂ O + Na ₂ O 22,36 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 25,9 CaO 9,87	K ₂ O 6,05 Na ₂ O 18,64 K ₂ O + Na ₂ O 24,69 K ₂ O + Na ₂ O исправлен CaO 26,70 CaO 11,00
Молекулярные отношения	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 0,99 : 1 : 6,79	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 0,99 : 1 : 7,5	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 0,95 : 1 : 7,14	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 1,48 : 1 : 8,76	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 1,51 : 1 : 9,19	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 1,49 : 1 : 9,25	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 1,54 : 1 : 9,32	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 1,185 : 1 : 6,03	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 2,28 : 1 : 10,4	(K ₂ O + Na ₂ O) : CaO : SiO ₂ 2,24 : 1 : 9,08
Множитель формулы Чейнера	0,335	0,42	0,39	0,35	0,63	0,22	0,23	0,027	0,472	0,25
Число молей SiO ₂ по Чейнеру	3,335	3,42	3,39	3,35	3,63	3,22	3,23	3,027	3,472	3,25
SiO ₂ стекла—SiO ₂ формулы	6,57	6,83	6,46	10,60	11,82	10,35	10,91	7,28	21,3	19,55
	+0,22	+0,67	+0,66	-1,84	-2,63	-1,10	-1,59	-1,25	-10,9	-10,47
Выщелачиваемость: Количество щелочи в мгр./м ²	1,07	0,89	1,31	1,40	1,45	1,49	1,78	2,7	3,2	7,7
через 8 суток при 20°	2,84	2,82	2,68	5,60	4,50	5,00	6,60	9,8	21,7	65,4
" 3 часа " 80°										
Гидролитический класс.	II	II	II	III	III	III	III	III	IV	Граница между III и порочными стеклами.

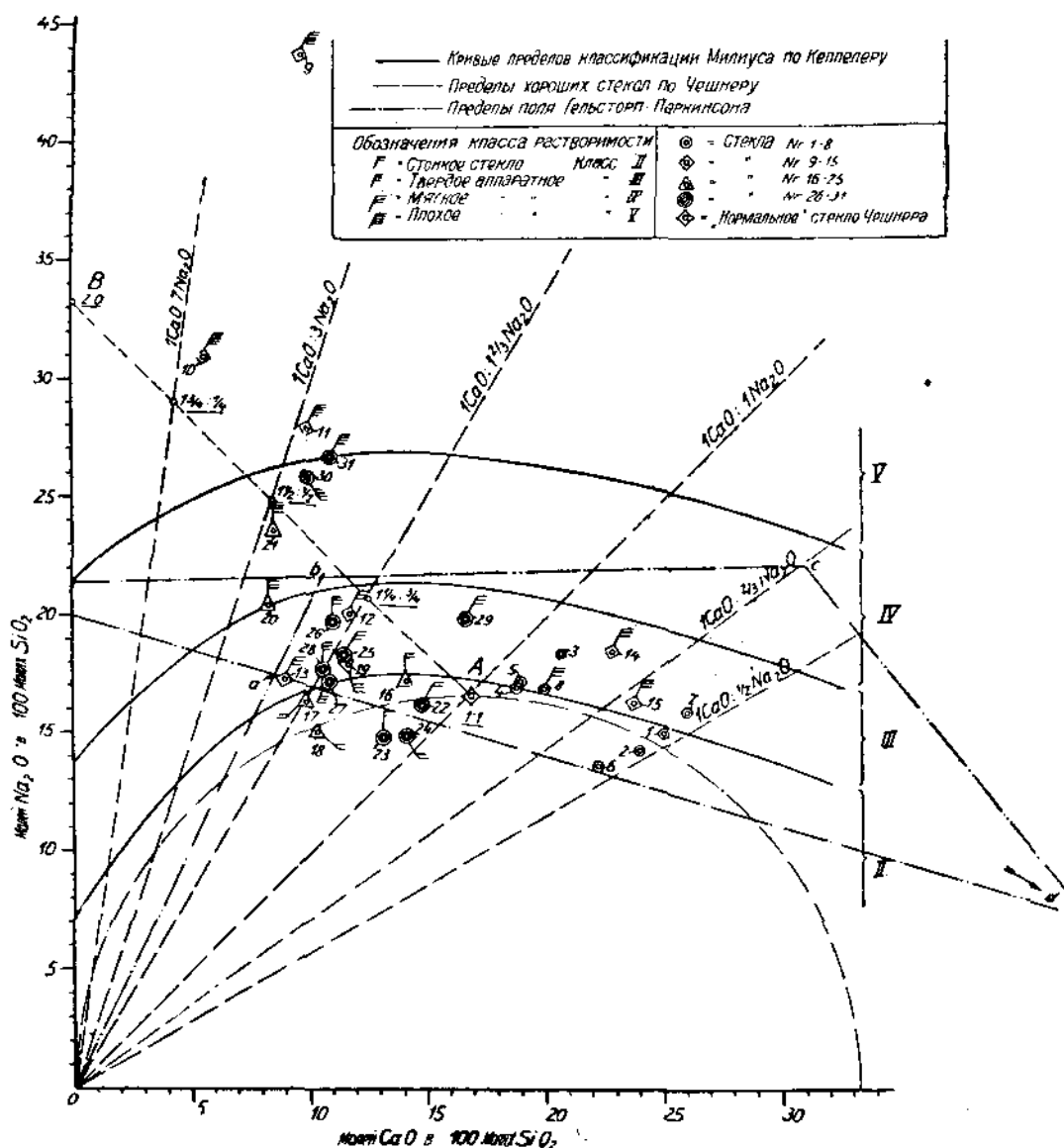


Рис. 56.

окружностей, ложатся как раз в те поля, куда они должны быть помещены на основании исследования выщелачиваемости. Необходимо еще раз подчеркнуть, что эти стекла являются единственными устойчивыми стеклами, исследованными при помощи положенного в основание гидролитической классификации метода, анализы которых известны. Но и принадлежащие другим стеклам точки также всегда ложатся именно так, как того можно было ожидать на основании исследования выщелачиваемости.

Таким образом, при помощи этой диаграммы, можно непосредственно определить для данного состава тот гидролитический класс, к которому при-

надлежит рассматриваемое стекло. Однако, путем дальнейших исследований, следовало бы несколько точнее установить расположение и ход кривых.

Первоначально я проводил пограничную кривую II—III через точку, отвечающую так называемому „нормальному стеклу“; на диаграмме она обозначена звездочкой. И я считаю это более правильным. В данном случае кривая проведена иначе для того, чтобы включить в область II также точки 16, 17 и 18, отвечающие стеклам, которые, по приведенным в таблице 24 исследованиям, имеют чрезвычайно низкую выщелачиваемость. Как, однако, уже было указано, способ исследования этих трех стекол, а потому и полученный для них результат, не вполне сравнимы с другими точками диаграммы.

Кроме того, на этой последней проведены еще линии из нулевой точки. Отношение углов, образуемых этими прямыми с осью абсцисс и осью ординат, непосредственно дает молекулярное отношение Na_2O к CaO или соотв. исправленное молекулярное отношение $(\text{Na}_2\text{O} + \frac{3}{4}\text{K}_2\text{O} : \text{CaO})$. Все точки, лежащие на какой-нибудь из этих прямых, имеют одинаковое молекулярное отношение $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO}$. Следует отметить, что все оконные стекла лежат между прямыми, на которых это отношение равно 1:1 и $\frac{1}{2}:1$. Аппаратные стекла в этой области почти отсутствуют: только № 14 представляет собою стекло от реактивных стклянок. И наоборот, все стойкие аппаратные стекла лежат между молекулярными отношениями CaO и Na_2O , равными $1:1\frac{2}{3}$ и 1:1. Следует сравнить с этим также те линии, которыми дополнено Гелстарп-Паркинсоново поле (Gelstharp-Parkinson'sches Feld) на рис. 41. стр. 70).

Эти диаграммы могут дать весьма ценные указания при практических плавках. Следует отметить, что принятое влияние окиси калия на выщелачиваемость ($\frac{3}{4}$ моля $\text{K}_2\text{O} = 1$ молю Na_2O) отлично выдержало испытание при их построении. При вычислении по такому способу исправленной суммы молекул щелочи точки ложатся как раз на те поля, которых можно было ожидать на основании определения выщелачиваемости.

Цшиммер¹⁾ также отмечает, что обзор связи между составом и стойкостью лучше всего делать графическим путем. Прежде всего, он принимает во внимание содержание окиси калия и окиси натрия и наносит весовые проценты Na_2O на абсциссу, а K_2O —на ординату прямоугольной системы координат. Дополнение до 100 отвечает сумме окиси кальция и кремнезема. Чтобы показать также и количество извести, Цшиммер рядом с выражающими содержание щелочи по маленькой координатной системе точками, наносит на разделенную на 20 частей абсциссу содержание окиси кальция. Устойчивость отмечается различными значками. Понятно, что при таком способе изображения не получается простой функциональной связи между общим составом и стойкостью стекол. Диаграмма Цшиммера представляет собою скорее чертеж-список чем графическое изображение взаимной связи между свойствами стекла и количественными соотношениями его составных частей. Все же следует отметить, что этим путем Цшиммер приходит к очень простым правилам, действие которых, как увидим, однако ограничено. Правильным, прежде всего, является указание, что хорошее известково-щелочное стекло не может содержать более 13% щелочи. Но односторонне сосредоточивая внимание на содержании щелочи, Цшиммер вместе с тем

¹⁾ Sprechsaal, 56, 239 (1923)

недостаточно учитывает особое действие извести, которая, по его взглядам, по своему действию оказывается в широких пределах равноценной кремнезему.

На самом деле содержанию щелочей в 13%, в соответствии с наивысшей точкой наших кривых, отвечает определенное содержание извести (приблизительно 12,5%). Незначительные отклонения от этого содержания едва заметны. Если же удаляться от него, то стекло становится хуже, безразлично, имеется ли избыток или недостаток окиси кальция. Кроме того, при более низких содержаниях щелочи, всегда существуют два одинаково устойчивых стекла, составы которых различаются по содержанию извести при данном содержании щелочей.

Дело в том, что влияние отдельных составных частей нельзя рассматривать вне зависимости от влияния остальных. Всегда надо иметь в виду их взаимное влияние. Лучше всего пользоваться при рассмотрении графическим методом, но, разумеется, таким образом, чтобы сохранялась функциональная связь; при отсутствии этого условия легко могут получиться ложные выводы.

Если даже избрать для сравнения путь, которым Цшиммер почти только и пользуется, т. е. процентный состав, то и тогда не увеличим надежности результатов. В этом случае необходимо нанести состав в треугольной системе координат (см. рис. 57). В ней нанесены, после перечисления на весовые проценты, кривые большой диаграммы, а также предложенная Цшиммером ¹⁾ граница для устойчивых и твердых аппаратных стекол. При рассмотрении хода кривых обнаруживается, что на том участке, где они касаются прямых равного содержания щелочи, они проходят очень полого. Таким образом, при наивысшем содержании щелочи, содержание извести может колебаться на несколько процентов, не вредя тем устойчивости стекла. Взгляд Цшиммера, таким образом, подтверждается. Но уже в случае устойчивого стекла (класс II), он, устанавливая допустимые колебания окиси кальция при неизменном содержании щелочи, заходит слишком далеко. Это, впрочем, он и сам допускает. Для более твердых аппаратных стекол (класс III) указанные колебания также выбираются в согласии с классом II. Благодаря этому для стекол III-го класса получается весьма обширное поле—изображенный на рис. 57 параллелограмм, который, естественно, захватывает широкую область этих стекол, а также распространяется далеко за их пределы на IV-ый и V-ый классы. Таким образом, параллелограмм efgh, изображающий установленные Цшиммером границы III-го гидролитического класса, обнимает стекла всех степеней выщелачиваемости: т. е. стекла, лежащие на границе устойчивости, твердые, мягкие и совсем плохие аппаратные стекла.

Недавно сам Цшиммер ²⁾ изобразил свои границы в треугольной системе координат. Понятно, что принципиально это ничего не меняет.

В последней статье Цшиммер привел также и те границы, которые были установлены Гельстарпом и Паркинсоном ³⁾. Это побудило меня включить их также и в мои диаграммы. На существовавших уже чертежах последнее пришлось сделать несколько иначе, чем у Цшиммера. Все же, благодаря одинаковым буквенным обозначениям, сравнение можно производить непосредственно. В американской работе линия a—d представляет собою границу расстекловывания богатых кремнезе-

¹⁾ Sprechsaal. 57, 466 (1924 г.).

²⁾ Там же.

³⁾ См. стр. 70.

пропорций происходит сдвиг равновесий между существующими в стекле соединениями и тех влияний, которые управляют выщелачиваемостью. Вследствие этого устойчивость таких смесей может быть весьма разнообразной. Линия $b-c$ во всяком случае верна постольку, поскольку она приближается около точки максимального содержания щелочи к кривой, разграничивающей поля более мягких и более твердых аппаратных стекол; но при более высоком и более низком содержании извести линия $b-c$ очень значительно отклоняется от этой кривой, так что половина области более мягких аппаратных стекол присоединяется ею к более твердым аппаратным стеклам.

Поэтому мне думается, что границам устойчивости Гельстарпа и Паркинсона не следует придавать слишком большого значения, т. к. они окружают область устойчивых стекол слишком схематически.

Итак, если желают получить стекло определенного гидролитического класса, целесообразнее будет придерживаться кривых, начерченных на рис. 56 или 57; напр., из рис. 57 мы получаем для стекла G_1 , лежащего в поле устойчивых стекол, следующий состав: 11,5% Na_2O , 15,2% CaO и 73,3% SiO_2 . Равным образом, можно отыскать в поле треугольника (рис. 57) точку, изображающую состав данного стекла, и по ее положению в рассматриваемом поле установить принадлежность этого стекла к определенному гидролитическому классу. Так, напр., для состава:

15,3% Na_2O , 8,5% CaO , 76,2% SiO_2 ,

мы находим точку G_2 и отсюда узнаем, что этот состав отвечает стеклу III-го гидролитического класса, принадлежащему, следовательно, к более твердым аппаратным стеклам.

С целью дать еще некоторые указания относительно составления стекол, в таблице 26 приведены составы тех известково-натриевых стекол, которые отвечают пограничным кривым II/III, III/IV и IV/V.

Таблица 26.
Предельный состав известково-натриевых стекол
в весовых процентах.

Для устойчивых стекол.			Для более твердых аппаратных стекол.			Для мягких аппаратных стекол.		
II-ой гидролит. класс.			III-й гидролит. класс.			IV-й гидролит. класс.		
% Na_2O	% CaO	% SiO_2	% Na_2O	% CaO	% SiO_2	% Na_2O	% 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	—	—	—	—	—	—

Первым, пытавшимся найти функциональную связь между составом и устойчивостью стекол, был Чейшнер (Tscheuschner)¹⁾. Положим, что x , y и z обозначают входящие в состав стекла числа гр. мол. окиси натрия, окиси кальция и кремнезема. Чейшнер пришел к выводу, что в этом случае

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

Вычисляющиеся по этой формуле натриевые стекла изображены на нашей диаграмме в виде похожей на окружность кривой, начерченной пунктиром из точек и тире.

Мы видим, что точки №№ 22, 23 и 24, отвечающие стеклам, для которых устойчивость абсолютно надежно определена, действительно лежат перед этой кривой. Кажется лишь, что при высоком содержании щелочи, требуется, на самом деле, несколько большее содержание кремнезема, чем дает формула. Таким образом, можно сказать, что формула Чейшнера в существенном верна. В первом издании этой книги я указал²⁾ на то, 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 (Körner)³⁾ предложил для вычисления содержания 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. При помощи установленных Кернером⁴⁾ множителей я вычислил для приведенных в таблицах 22—25 стекол то количество кремнезема, которое было бы необходимо при данных молекулярных отношениях окиси натрия, окиси калия и извести, для получения устойчивого стекла. Тогда обнаружилось, что у устойчивых стекол существует лишь весьма незначительное различие между действительно находящимся в исследованном стекле числом гр. мол. кремнезема и тем же числом, которое получено путем вычислений. Это различие составляет у них, обыкновенно, лишь несколько десятых процента и только в одном случае едва превышает единицу. У стекол III-го гидролитического класса оно составляет от 1 до 3, тогда как у мягких и совсем плохих стекол достигает значительных величин: до 48 и 67. Итак, в этой формуле все же заложено здоровое ядро. Она, разумеется, базируется на чисто эмпирических основаниях.

Для успеха в этой области, прежде всего, необходимо систематическое исследование сравнимыми способами большего числа стекол.

¹⁾ Tscheuschner, Handb. der Glasfabrikation, Weimar, 1885 г. стр. 38.

²⁾ Эта книга, I издание, стр. 100 (1911 г.)

³⁾ Sprechsaal, 48, 333, 342, 353, 363, 373 (1915 г.).

⁴⁾ При вычислении по Чейшнеру рассчитывают прежде всего число гр. мол. щелочи, приходящихся на 1 гр. мол. СаО. Положим, что в стекле на 1 гр. мол. СаО приходится 1,6 гр. мол. щелочей которые состоят из 0,9 гр. мол. Na₂O и 0,7 гр. мол. K₂O. Тогда множитель Кернера будет равен $(3 + \frac{0,7}{1,6}) = 3,44$. Потребное число гр. мол. кремнезема будет, следовательно, равно $3,44(1,6^2 + 1) = 3,44 \times 3,56 = 12,25$ гр. мол. SiO₂. Т. е. стекло имело бы следующий молекулярный состав: 0,9 Na₂O, 0,7 K₂O 1 СаО, 12,25 SiO₂.

3). Щелочно-известковые глиноземно-силикатные стекла. Относительно влияния глинозема на устойчивость известково-натриевых стекол существует уже упомянутое исследование Шаллера результаты которого приведены на рис. 57-а. Изображенные на нем кривые представляют состав стекол, обладающих одинаковой выщелачиваемостью, а стоящие около этих кривых цифры указывают на ее степень в каком-то, Шаллером ближе не охарактеризованном, масштабе. 1 обозначает самую низкую, а 5—самую высокую выщелачиваемость. Эти кривые начерчены таким образом, что расстояния каждой их точки от абсциссы и от ординаты дают отношение к 100 весовым частям SiO_2 содержание Na_2O и соотв. CaO в отвечающем этой точке силикатном стекле. Для стекол, содержащих глинозем, весовые количества окиси натрия и извести рассчитываются на 100 частей смеси такого состава:

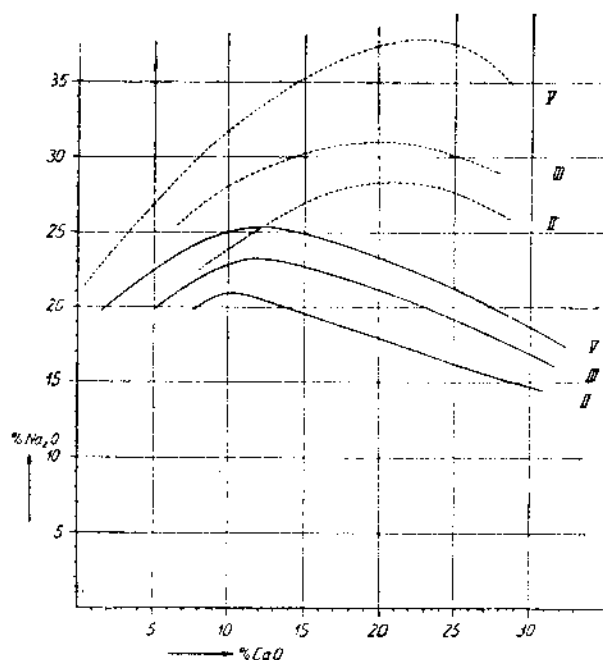


Рис. 57-а.

$100 \text{ SiO}_2 + 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$, т. е., на $(90,9 \text{ SiO}_2 + 9,1 \text{ Al}_2\text{O}_3)$. Сплошные кривые относятся к чистым силикатным стеклам, а пунктирные—к стеклам, содержащим Al_2O_3 . Действие замещения 9,1% кремнезема равным весовым количеством окиси алюминия оказывается вполне ясно: кривые, отвечающие той же степени выщелачиваемости, оказываются сдвинутыми направо и вверх, а, следовательно, стекла, содержащие Al_2O_3 , заключают, при одинаковой выщелачиваемости, больше окиси натрия и извести чем стекла, свободные от глинозема. Таким образом, 9,1 частей Al_2O_3 гораздо сильнее понижают выщелачиваемость, чем то же количество SiO_2 .

Это влияние глинозема на устойчивость стекол имеет совершенно исключительное значение в бутылочном производстве, где

часто для варки стекла применяются изверженные породы и мергель. Мы не можем доказать этого влияния цифрами, т. к. не имеем сравнительных опытов, которые позволили бы с уверенностью применить гидролитическую классификацию. Исследование, имеющее преимущественно качественный характер, было произведено Е. Эггерсом (E. Eggers). Он наблюдал, что в разведенных кислотных растворах, налитых в бутылки, в которых испортилось шампанское, понижалось содержание кислоты; это, значит, что стекло бутылок отдавало в раствор щелочь. Подобным способом он исследовал ряд бутылок, получив при том следующие, сопоставленные в таблице 27, результаты.

Таблица 27.

Богатые глиноземом бутылочные стекла.

По Эггерсу, Archiv für Hygiene, 1884 г. стр. 67.

№№ по порядку		32	33	34	35	36	37
№№ оригинала		I	VI	II	IV	III	V
Сорт стекла		н е у к а з а н.					
Состав в весо- вых про- центах	SiO ₂	53,15	57,16	52,90	55,02	56,34	62,95
	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ .	13,14	11,79	12,85	12,11	11,34	6,80
	Na ₂ O	14,80	15,04	14,27	12,11	11,44	9,26
	K ₂ O	3,21	2,72	3,16	3,59	3,46	1,40
	CaO	14,64	11,79	15,88	16,21	12,05	16,72
	MgO	0,84	0,90	0,95	1,04	1,15	1,80
Молеку- лярные отноше- ния	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ . .	12,7 : 87,3	10,9 : 89,1	12,5 : 87,5	11,5 : 88,5	10,6 : 89,4	6,0 : 9,4
	Na 100 (SiO ₂ + + Al ₂ O ₃) прих. Na ₂ O + K ₂ O .	27,0	26,06	26,3	22,6	21,1	14,8
	CaO + MgO .	28,1	21,9	30,6	30,6	30,06	30,9
	R ₂ O : RO : (SiO ₂ + Al ₂ O ₃)	0,98 : 1 : : 3,56	1,19 : 1 : : 4,65	0,86 : 1 : : 3,27	0,74 : 1 : : 3,27	0,7 : 1 : : 3,33	0,48 : 1 : : 3,24
	Моли (SiO ₂ + Al ₂ O ₃) по Чейшнеру . . .	5,91	7,2	5,22	4,64	4,47	3,68
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃) стекла — (SiO ₂ + + Al ₂ O ₃) формулы . . .		—2,35	—2,60	—1,95	—1,37	—1,14	—0,44
Обозначение качества по Эг- герсу		плохое	довольно хорош. (?)	плохое	посред- ственное	посред- ственное	довольно хорошее
Предполагаемый гидролити- тический класс		IV	IV	IV	III	III	II

Дальнейшие данные относительно поведения бутылочных стекол смотри у Фринка (Frinck)¹⁾.

¹⁾ Trans. Am. Cer. Soc. 15, 706 (1913 г.) — Sprechsaal, 52, 118 (1913 г.).

Решающим фактором при рассмотрении богатых глиноземом стекол является практически-полная нерастворимость Al_2O_3 в воде. Таким образом, окись алюминия следует объединить с кремнеземом. Это не противоречит той точке зрения, которая, обычно, ссылается на возможность образования соединений, ибо существование алюмо-кремневых кислот допускается всеми. На основании приведенных выше фактов мы должны, по меньшей мере, приравнять окись алюминия кремнезему. В таком случае можем вычислять необходимое число молей совершенно нерастворимых окислов ($Z' = \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) просто по Чейшнеру (см. стр. 146). Этим то путем и получены те величины, которые в таблице 29 помещены под рубрикой: „моли $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ “. Стекло будет тем лучше, чем лучше будет согласоваться с вычисленным то молярное количество $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, которое в стекле приходится на 1 моль CaO . Величины таблицы 29, помещенные под рубрикой: „ $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ стекла — $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ формулы“, показывают (за исключением стекла № 33), что сделанные Эггерсом на основании его опытов выводы относительно качества стекол согласуются с величиною указанной разности. Сделанная в таблице попытка применить гидролитическую классификацию не имеет под собою твердой почвы.

И здесь установить твердые правила является невозможным, т. к. отсутствует необходимое для этого систематическое исследование достаточно большого числа различных по составу бутылочных стекол. Пока же можно рекомендовать вычисление по Чейшнеру, причем следует положить 1 моль $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ молю SiO_2 ¹⁾.

γ). Свинцовые стекла. Относительно некоторых свинцовых стекол существует исследование Кольрауша (Kohlrausch), позволяющее до известной степени распределить стекла по гидролитическим классам.

Это исследование производилось с тонким, как пыль, порошком стекла, который помещался в бутылки и обрабатывался в течение многих дней сперва 20-кратным, а затем 100-кратным количеством воды; последняя обработка повторялась много раз. Количество растворенного вещества определялась по электропроводности полученного раствора. Результаты сопоставлены в таблице 28. Наиболее важно здесь то обстоятельство, что свинцовый силикат $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$, которым практически является последнее из изученных стекол, приходится охарактеризовать как „неизменяемый водою“, несмотря на отсутствие в нем какого бы то ни было избытка кремнезема. Этим свойством он обязан чрезвычайно незначительной растворимости окиси свинца в воде (см. таблицу 18, стр. 119). Идя в таблице справа налево, мы видим, что при возрастании содержания щелочи, выщелачиваемость стекол водою увеличивается, несмотря на происходящее одновременно повышение содержания кремнезема. В первом издании этой книги²⁾ я дал — как точку опоры при вычислении свинцовых стекол — следующее правило: „Положим, что на 1 молекулу окиси свинца в стекле приходится x молекул щелочи; взяв на одну молекулу PbO только одну молекулу SiO_2 , мы должны на каждую из x молекул щелочи взять еще от 6 до 8 молекул кремнезема“. Обозначив, по обыкновению, число молекул SiO_2 через z , получим в согласии с этим правилом, что на

¹⁾ Во II томе мы снова возвратимся к вопросу о составе бутылочных стекол. Издатель.

²⁾ Dralle, Glasfabrikation, I издание, том I, стр. 95.

По Ковьявцу, Ann. d. Phys. u. Chem. 44, 577 (1891 г.).

№№ по порядку	38	39	40	41	42	43
№№ оригинала	29	8	28	26	26 (?)	9
С о р т с т е к л а	Свинцовый хрусталь	Особо легкий флинт Иенская плавка 788	Английский легкий флинт Иенская плавка 677	Обыкновенный флинт Иенская плавка 824	Очень тяжелый флинт Иенская плавка 303	Самый тяжелый флинт Иенская плавка S 164
Состав в весовых процентах	SiO ₂	56,1	60,0	52,92	45,0	35,6
	PbO	31,1	27,3	37,27	46,2	60,1
	K ₂ O	12,1	7,9	8,06	8,0	4,0
	Na ₂ O	0,6	4,5	1,39	0,5	—
	Al ₂ O ₃	—	0,2	0,25	0,2	0,2
	MnO	—	0,1	0,11	0,1	0,1
						0,05
Молекулярные отношения	на 100 молей SiO ₂ приходится					
	PbO	14,9	12,2	18,9	27,7	45,4
	K ₂ O	13,8	8,5	9,7	11,0	7,15
	Na ₂ O	1,0	7,2	2,5	1,1	—
	K ₂ O + Na ₂ O	14,8	15,7	12,2	12,5	—
	R ₂ O : PbO : SiO ₂	0,99 : 1 : 6,7	1,18 : 1 : 8,17	0,64 : 1 : 5,28	0,45 : 1 : 3,62	0,16 : 1 : 2,2
						0 : 1 : 1,04
Число молей SiO ₂ выпуща	6,94	8,68	4,84	3,70	1,96	1,0
SiO ₂ стекла—SiO ₂ выпуща	— 0,24	— 0,50	+ 0,44	— 0,08	+ 0,24	+ 0,04
Выпускаемость:						
Сумма электропроводностей всех полученных растворов	784	426	559	238	41	5
Предполагаемый гидротитический класс	III	III (?)	II (?)	II	I	I

1 молекулу PbO надо взять: $z = \text{от } (6x + 1) \text{ до } (8x + 1)$ молекул SiO_2 . Величины, данные в таблице 28 под рубрикой: „число молей SiO_2 вычисленное“, вычислены по формуле $z = (6x + 1)$. Мы видим, что содержание кремнезема в исследованных Кольраушем свинцовых стеклах отличается от вычисленного совсем незначительно. При возрастающем содержании щелочей устойчивость, однако, очень заметно понижается. Таким образом, примененная формула не дает стекол одинаковой устойчивости. Необходимо все же отметить, что сваренные по этому правилу стекла удовлетворяют, прежде всего, требованиям оптики и, кроме того, имеют достаточную устойчивость. Для достижения одинаковой у всех стекол высокой стойкости, следовало бы применять более высокое—при данном содержании PbO —содержание кремнезема; последнее должно бы быть особенно высоким при возрастании содержания щелочей.

Выщелачиваемость исследованных свинцовых стекол растет не пропорционально увеличению содержания щелочей. Это обстоятельство ясно показывает, что выщелачиваемость смесей двух стекол нельзя вычислять просто по правилу смешения из выщелачиваемостей этих последних и соотношений, в которых они смешиваются. Этого следовало ожидать и на основании изложенного выше, напр., на стр. 153.

Ранее приведенное правило, если его иначе выразить, гласит, что исследованные свинцовые стекла представляют собою смеси изменяющихся количеств свинцового силиката ($PbSiO_3$) и гексасиликата калия ($K_2O \cdot 6SiO_2$). Последний имеет состав: 20,6% K_2O , 79,4% SiO_2 , а силикат свинца — 79,4% PbO и 20,6% SiO_2 ¹⁾.

Положим теперь, что a показывает, какая часть веса стекла приходится на долю $PbSiO_3$, а PbO есть выраженное в весовых процентах содержание окиси свинца в этом стекле; тогда $a = \frac{PbO}{79,4}$. На долю $K_2O \cdot 6SiO_2$ остается $(1-a)$. Следовательно, содержание окиси калия в стекле, выраженное в весовых процентах, будет:

$$(1-a) \cdot 20,6 = \left(1 - \frac{PbO}{79,4}\right) \cdot 20,6 = \frac{20,6}{79,4} \cdot (79,4 - PbO) = 0,26 (79,4 - PbO) \quad (I)$$

Нанеся на диаграмму составы несколько других свинцовых стекол, Цшиммер ²⁾ нашел, что все точки, изображающие состав стекол, лежат вблизи прямой линии, соединяющей точки, которые отвечают составам: 76 PbO , 0 R_2O и 20,1 PbO , 15,2 R_2O . Исходя из этого наблюдения, он дает следующую формулу для содержания щелочи в свинцовых стеклах:

$$R_2O = 0,27 (76 - PbO) \quad (II)$$

где PbO есть процентное содержание окиси свинца в стекле.

Как мы видим, это выражение (II) лишь немногим отличается от выше полученного выражения (I). Обе формулы показывают, что преобладающие в практике свинцовые стекла представляют собою смеси лишь двух основных стекол. При графическом изображении все эти стекла лежат на прямых, соединяющих точки основных стекол. Одно из

¹⁾ Оригинальная случайность: веса основания и кремнезема стоят у обоих соединений, как раз в обратном отношении.

²⁾ Japhe, Sprechsaal, 57, 366 (1924 г.).

последних ($K_2O \cdot 6SiO_2$ с $20,6\% K_2O$) является общим для обеих формул, т. к. число 0,27 есть отношение $\frac{20,6}{76}$. Второе основное стекло, свободное от щелочи, содержит по Цшиммеру $76\% PbO$. Это лишь очень мало изменяет направление прямой Цшиммера по сравнению с прямою, изображаемой уравнением (I); их расхождение не имеет никакого значения, если принять во внимание расстояние некоторых точек от прямых.

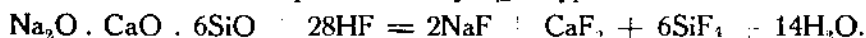
Совпадение выводов обоих исследователей показывает, что практически изготавливаемые свинцовые стекла могут с достаточной точностью рассматриваться как смеси двух основных стекол: $PbO \cdot SiO_2$ и $R_2O \cdot 6SiO_2$. Неодинаковая устойчивость различных свинцовых стекол говорит за то, что она не имела решающего значения при этом произведенном техникою естественном отборе. Последний имел другие причины, среди которых, вероятно, не последнюю роль играла растущая с увеличением содержания щелочей склонность к растрескиванию.

6. Специфическое действие некоторых реагентов. Травление стекла и кислотная полировка.

Действие, производимое на стекло кислотами, основаниями и растворами солей, является, как мы видели, в сущности действием воды. Но некоторые реагенты обнаруживают все же и свое особое действие. Так, напр., щелочи относительно сильно разъедают стекла, содержащие борный ангидрид, хотя в общем эти стекла обладают высокой устойчивостью. В данном случае проявляется сильная растворимость борного ангидрида в щелочах. Точно также все стекла выдают свое происхождение от кремнезема, а растворимость в кислотах трудно растворяющихся в воде окислов проявляется в „чувствительности к пятнам“ (см. стр. 87 и 103).

Фосфорная и, в особенности, плавиковая кислоты, действуя растворяющим образом на кремнезем, разлагают также и стекло. Исследования о сущности действия фосфорной кислоты опубликовал К. Гюттнер (K. Hüttner)¹⁾.

Особенно сильным является, как известно, действие плавиковой кислоты, которое может привести к полному растворению стекла. Если мы имеем, напр., известково-натриевое стекло нормального состава, то действие на него HF может быть выражено следующим уравнением:



Т. е. 1 молекула стекла + 28 мол. плавиковой кислоты — 2 мол. фтористого натрия + 1 мол. фтористого кальция + 6 мол. фтористого кремния + 14 мол. воды.

Фтористый кремний представляет собою газ и, потому, улетучивается. Фтористый натрий и фтористый кальций являются солями. Первая из них растворима в воде, вторая — не растворяется, но все же несколько растворима в разведенной кислоте. Таким образом, плавиковая кислота может удалить часть стекла. На этом основывается травление стекла.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 59, 216 (1908 г.).

Плавиковая кислота образуется при смешении с концентрированной серной кислотой фтористых соединений, напр., фтористого кальция (плавикового шпата):



Фтористый кальций + серная кислота = плавиковая кислота + сернокислый кальций.

Для этого берут приблизительно три части концентрированной серной кислоты на одну часть порошка плавикового шпата. Реакцию следует вести в свинцовых сосудах, т. к. плавиковая кислота действует на все металлы, за исключением свинца, золота и платины. Для хранения ее недавно стали употреблять сосуды из гуттаперчи, твердой резины и парафина; входит в употребление также и бакелит. Последний имеет то преимущество, что он прозрачен. Из смеси плавикового шпата и концентрированной серной кислоты выделяется газообразный фтористый водород. Если поместить стеклянный предмет над сосудом, в котором образуется плавиковая кислота, то он „протравится“ на доступных ее действию местах. Т. к. плавиковая кислота чрезвычайно сильно действует на дыхательные органы, то эту операцию следует производить в хорошей тяге (в ящике, находящемся в соединении с дымовой трубой) или на открытом воздухе.

Травление при помощи газообразного фтористого водорода является затруднительным во многих отношениях; в особенности чрезвычайно трудно равномерно протравить большие поверхности. Из первого уравнения мы видели, что при действии плавиковой кислоты на стекло образуются фтористые соли входящих в состав стекла металлов. Т. к. первоначально на поверхности стекла воды нет, то эти соли выделяются в твердом виде, вызывая помутнение, матирование, протравленных поверхностей. Но, как показывает это же уравнение, при травлении образуется вода. Последняя собирается в неправильно распределенные капельки, которые растворяют газообразный фтористый водород, превращаясь вместе с тем в капельки разведенной плавиковой кислоты. Но, как фтористый кальций, так и фтористый свинец растворимы в слабой плавиковой кислоте. Следовательно, там, где образуются эти капельки, происходит растворение выделившихся ранее кристалликов и поверхность просветляется. Понятно, что указанную смесь CaF_2 и серной кислоты можно также наносить на стекло. Но и в этом случае происходит растворение фтористых соединений. Избежать его по Кесслеру (Kessler), можно путем прибавления к плавиковой кислоте солей. Для этого пригодна, напр., следующая смесь: 1 литр воды, 250 гр. кислого фтористого калия (KHF_2), 250 гр. соляной кислоты и 140 гр. сернокалиевой соли. Вместо последнего можно взять и другие соли: серноаммонийную соль, щавелевокалиевую соль или хлористый цинк. Эти соли препятствуют растворению выделившихся на протравленной поверхности кристаллов. Если плавиковая кислота получается смешением кислот со фтористым аммонием, то можно обойтись без прибавления сульфатов: повидимому, аммоний благоприятствует выделению фтористых солей. Во всех этих случаях мы получаем помутнение протравлен-

ной поверхности и основанные на нем приемы служат для матового травления ¹⁾.

Нижеприведенный рис. 58 показывает микроскопическую картину матового травления.

При применении разбавленных водных растворов плавиковой кислоты происходит растворение всех составных частей стекла и, потому, поверхность его получается блестящей. В этом случае мы имеем прозрачное травление. Концентрация раствора и необходимый для определенного действия промежуток времени изменяются вместе с составом стекла; их, однако, легко установить путем опыта.

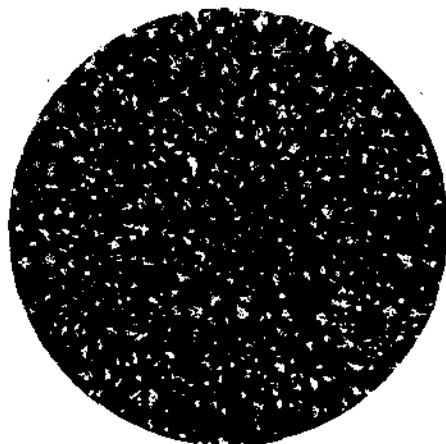


Рис. 58. Микро-фотография матового травления

При помощи плавиковой кислоты может быть также удалена и та шероховатость, которая делает стекло матовым при шлифовке (до полирования). Концентрацию кислоты и время обработки здесь также приходится устанавливать опытом. Полезно погружать стекло в раствор не один, а несколько раз. При правильной концентрации кислоты можно шлифованные места сделать совершенно блестящими в течение немногих минут. Полученная этим путем „кислотная полировка“ превосходит полировку при помощи щетинного круга

не только экономически, но и по эффекту, т. к. она проникает в мельчайшие углы и грани. Подробные указания относительно матового и прозрачного травления, а также кислотной полировки см. в главе о белом полом стекле во II томе.

7. Действие света.

В связи с рассмотрением вопроса о химических свойствах стекла, следует указать на некоторые действия света, по существу являющиеся химическими изменениями вещества стекла. В частности эти явления наблюдаются в оконных стеклах: на сильном, действующем годами, солнечном свете некоторые из них принимают фиолетовую окраску; равным образом многие очковые стекла на свету принимают розовую окраску. Это окрашивание часто можно объяснить содержанием марганца, предположив, что от света бесцветная закись марганца переходит в окись. В пользу подобного понимания говорит явление, состоящее в том, что зеленоватое, не достаточно обесцвеченное, следовательно содержащее мало окиси марганца стекло, на солнечном свете белеет.

Кроме этого объяснения следует считаться и с другим возможным толкованием, именно: марганец не участвует в данном окрашивании, а оно скорее зависит от выделения щелочного металла, в частности натрия. Мы знаем, что действие света на фотографическую пластинку

¹⁾ Reinitzer, Fischer Jahresber. 1886 г., 533.

состоит в выделении серебра из бромистого серебра. Значительно более устойчивый хлористый натрий не окрашивается на свету, но принимает синюю окраску при гораздо более энергично действующем освещении катодными лучами или под действием эманации радия. Подобную же синюю окраску мог придавать поваренной соли Зидентоф¹⁾ (Siedentopf) тем, что подвергал ее действию паров натрия и, таким образом, растворял в ней натрий. Окрашенная обоими способами поваренная соль под ультрамикроскопом оказалась наполненной мельчайшими частичками натрия. Фиолетовую окраску у стекол, получающуюся при долголетнем действии на них солнечного света можно вызвать в очень непродолжительное время посредством катодных лучей или лучей радия²⁾.

Стекла, в которых хранятся радиевые препараты, действительно изменяют свой цвет очень быстро*).

Так как пары натрия фиолетового цвета, можно и здесь думать об окраске посредством тонко распределенного натрия (смотри также ниже, где говорится об окраске коллоидными растворами). Однако, согласно цитированному исследованию Фишера (Fischer), окрашиванию в ультрафиолетовом свете поддавались лишь стекла, содержащие марганец. Сходные результаты получил Гортнер³⁾ (Gortner) при пользовании солнечным светом.

Характерным является то, что окраска исчезает при нагревании стекла, причем при этом часто наступает люминесценция. Это обстоятельство указывает на то, что при освещении наступала ионизация составных частей стекла, вновь устранявшаяся во время нагревания. Полное разъяснение данных вопросов не достигнуто еще и новейшими исследованиями⁴⁾.

8. Механические свойства.

а) **Удельный вес.** Удельный вес стекла, как это и можно было ожидать, стоит в тесной связи с его составом. Тяжелая окись свинца, например, придает свинцовым стеклам большой удельный вес. Все же, удельный вес стекла не просто вычисляется из удельного веса компонентов в свободном виде. Удельный вес, который имеют окислы в стекле, выше веса свободных окислов. Таким образом, при образовании стекла имеет место уплотнение. Из этого правила известно лишь немного исключений. Если a_I , a_{II} , a_{III} процентное содержание окислов, z_I , z_{II} , z_{III} — удельный вес, который соответствует окислам в стекле, то удельный вес стекла S вычисляется по следующему уравнению:

$$\frac{a_I}{z_I} + \frac{a_{II}}{z_{II}} + \frac{a_{III}}{z_{III}} = \frac{100}{S}$$

¹⁾ Phys. Zeitschr. 6, 855 (1905 г.).

²⁾ См. также Fischer, Ber. d. D. chem. Ges. 38, 946.

³⁾ Amer. Chem. Journ. (1908 г.), 157. Ref. Sprechsaal 42, 459 (1909 г.).

⁴⁾ Относящаяся сюда литература: Meyer-Schweidler, Jahrbuch der Radioaktivität, 1916 г., стр. 191; Eckert, там же 20, 149 (1923 г.); Clarke, Journ. Soc. Glass Techn., стр. 155 (1921 г.); Glast. Ber. 1, 46 (1923 г.).

*) При сильных препаратах через 1–2 часа становятся совершенно темными. Ред. перев.

Для главнейших окислов, входящих в состав стекла, Шотт и Винкельман (Schott u. Winkelmann) определили значения z . Они даны в нижеприведенной таблице. Эти значения были проверены и частично исправлены в ряде новых исследований ¹⁾. Полученные таким путем величины также внесены в таблицу.

Таблица 29.

О К И С Е Л.	Удельный вес свободных окислов по Шотту и Винкельману ¹⁾ .	Удельный вес окислов в стекле.			
		Шотт и Винкельман ²⁾ .	Тилотсон ³⁾ (Tillotson).	Бейлли ⁴⁾ (Baillie).	Инглиш и Тернер ⁵⁾ (English and Turner).
PbO	9,32	9,6	—	10,30	—
ZnO	5,65	5,9	5,9	5,94	—
BaO	5,00	7,0	7,0	7,2	—
Al ₂ O ₃	3,85	4,1	2,75	2,75	2,75
MgO	3,40	3,8	4,0	3,25	3,38
CaO	3,15	3,3	4,1	4,3	5,0
K ₂ O	2,66	2,6	—	3,2	—
Na ₂ O	2,55	2,6	2,8	3,2	3,47
P ₂ O ₅	2,38	2,55	—	—	—
SiO ₂	2,17	2,33	2,3	2,24	2,20
B ₂ O ₃	1,46	1,90	2,24	2,90	—

Относящаяся сюда литература:

¹⁾ Winkelmann und Schott, *Annal. d. Phys. u. Ch.* 51. 730 (1894 г.).

²⁾ Tillotson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1912 г. 28.

³⁾ Larsen, *Am. J. of Science*, 4, 28, 263 (1909 г.).

⁴⁾ Baillie, *J. Soc. Chem. Ind.*, 40, 141 (1921 г.); *Keram. Rundschau* 29, 366 (1921 г.).

⁵⁾ English and Turner, *Journ. Soc. Glass Techn.* VI, 23 (1922 г.).

Этими числами можно воспользоваться для вычисления удельного веса стекла. В особенности полезны они в том случае, когда требуется изготовить стекло определенного удельного веса.

При этом следует принять во внимание, что на удельный вес, который имеет окисел в стекле, влияют состав и количество других входящих в состав стекла окислов. Для стекол с большим числом составных частей приведенные величины дают более удовлетворительные результаты, чем для стекол с простым составом, так как они (величины) получены из анализа сложных стекол.

Так, например, для чистых свинцовых стекол наблюдаются очень сильные отклонения. Причина подобных явлений, по всей вероятности, лежит в способности составных элементов вступать в различные соединения. Чем проще состав, тем более с изменением соотношения между основаниями и кислотами сказывается разделение на силикат или борат и свободный окисел.

Удельный вес стекла колеблется между 2,2 и 6,33. Для наиболее употребительных в технике известково-натриевых стекол, удельный вес колеблется мало; в большинстве случаев он приблизительно равен 2,5.

²⁾ Смотри таблицу 31.

Далее следует отметить, что ход температуры при охлаждении стекла может вызвать разницу в удельном весе у стекол одинакового состава. Хорошо отоженное стекло имеет больший удельный вес, чем не отоженное (Рихе ¹⁾, Шотт ²⁾, Берндт ³⁾ (Riche, Schott, Berndt). Последний получил для Зендлингеровского стекла 514/640 в неотоженном состоянии плотность 2,5164, в отоженном 2,5356.

Удельный вес стекла в расплавленном состоянии определили Уошбэрн и Либман ⁴⁾ (Washburn u. Libman).

Они приводят между прочим следующие данные:

СОСТАВ СТЕКЛА.			Удельный вес.	
Na O	CaO	SiO ₂	при 1206° Ц.	1454°
13.6	23.4	63.0	2.61	2.59
20.0	10.0	70.0	2.26	2.20
10.0	20.0	70.0	2.31	2.23
16.5	10.0	73.5	2.31	2.28
19.3	15.75	64.95	2.48	2.45

б) Прочность на разрыв. Для характеристики механических свойств стекла, прочность на разрыв имеет большое значение. Она определяется наименьшим грузом, который, будучи подвешен к стеклянной палочке, имеющей в сечении 1 кв. м/м., разрывает ее. Если предположить, что для стекла величина сопротивления на разрыв складывается из величин сопротивления на разрыв y_1 , y_2 , y_3 и т. д., соответствующих одному проценту отдельных окислов, входящих в состав стекла, то получим следующее уравнение:

$$P = a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_3 + \dots,$$

где a_1 , a_2 , a_3 означают процентное содержание различных окислов. Для величины y Виякельманом найдены следующие значения:

SiO ₂	0,09	BaO	0,05
P ₂ O ₅	0,075	Al ₂ O ₃	0,05
B ₂ O ₃	0,065	PbO	0,025
As ₂ O ₅	0,03	Na ₂ O	0,02
CaO	0,20	MgO	0,01
ZnO	0,15	K ₂ O	0,01

¹⁾ Dinglers Journ. 214, 305 (1874 г.).

²⁾ Verh. d. Ver. Gewerbefl. 1879 г., 273.

³⁾ Zeitschr. f. Instrumentenkunde 40, 20 (1920 г.).

⁴⁾ Univ. Illinois Bulletin 21. № 33 (1924 г.)—Bulletin 140 der Engineering Experiment Station, стр. 64.

Полученные для различных стекол величины сопротивлений разрыву колеблются между 3,5 и 8 кг. на м/м.².

Результаты определения разрывного напряжения в сильной мере зависят от предварительной обработки и величины вызванных ею в стекле напряжений (см. напр., Бернд¹⁾ (Berndt); от состояния поверхности (Бродман²⁾ (Brodmann) и от продолжительности действия нагрузки (Гренэ³⁾ (Grenet). Чем дольше действует нагрузка, тем меньшее усилие выдерживает стекло.

с) **Прочность на сжатие** представляет ту нагрузку, выраженную в килограммах на квадратный миллиметр, которая как раз достаточна, чтобы раздавить стеклянный кубик, имеющий стороны в 1 м/м.; она играет подобную же роль, как и прочность на разрыв. Ее значение может быть приближенно определено подобным же образом по составу. Значения, которые надо подставлять для y , равны⁴⁾.

	y		y
SiO ₂	1,23	BaO	0,65
As ₂ O ₃	1,00	ZnO	0,6
B ₂ O ₃	0,9	Na ₂ O	0,52
P ₂ O ₅	0,76	PbO	0,48
MgO	1,1	CaO	0,20
Al ₂ O ₃	1,0	K ₂ O	0,05

Следует заметить, что прочность на сжатие всегда во много раз превосходит прочность на разрыв. Прочность на сжатие стекол колеблется между 60 и 125 кг. на м/м.². То, что прочность на сжатие значительно превосходит прочность на разрыв, имеет большое практическое значение; о нем нам еще придется говорить (смотри: Отжиг, глава 3. Двойное стекло (комбинированное)—там же).

Отдельные данные для различных стекол дал Берндт (Berndt) в сообщении, посвященном анализу работы Лекренье⁵⁾ (Lecrenier).

д) **Упругость.** Как известно, стекло упруго. Стеклянные палочки, трубки гнутся и возвращаются к первоначальному виду после того, как прекращается изгибающее усилие. Широкий, разрезанный по спирали цилиндр ведет себя как пружина. Висящий на нем груз растягивает цилиндр в спираль. Если груз снять, то вновь получается цилиндр. Для величины упругости так же установлены соотношения с составом, однако, эти соотношения не являются столь простыми, как предыдущие. Приблизительно линейная зависимость получается в том случае, если разделить стекла по группам, близким по составу. Детали см. в первоисточниках⁶⁾.

¹⁾ Z. f. Instrumentenk. 40, 20 (1920 г.).

²⁾ Gött. Nachr. Math. phys. Klasse 1894 г. стр. 44.

³⁾ Bull. Soc. Encouragement 1899 г., 839. — Подробно излагается в книге Le Chatelier, Kieseläure und Silikate. Немецкий перевод, Leipzig, 1920 г., стр. 247.

⁴⁾ Winkelmann und Schott. An. d. Phys. u. Chem. 51, 720 (1894 г.).

⁵⁾ Приведено у Le Chatelier, см. там же стр. 246.

⁶⁾ Schott und Winkelmann, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 51, 700 (1894 г.) — Winkelmann, там же 61, 105 (1897 г.). — Straubel, Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 68, 769, (1899 г.).

Важным является существование в стеклах упругого последствия, которое состоит в том, что деформированный под влиянием какого-либо воздействия стеклянный предмет, не вполне возвращается к своей первоначальной форме по устранении деформирующего усилия. Стекла, имеющие большое упругое последствие, имеют также сильное термическое последствие (см. это слово). Но все же оба эти явления не идут вполне параллельно друг другу ¹⁾.

е) **Твердость.** Для практического применения стекла, наряду с прочностью на разрыв и сжатие, а также упругостью, имеет большое значение и твердость. Следует обратить внимание на то, что понятие „твердость“, как его употребляет стекловар, имеет мало общего с настоящей твердостью. Стекловар подразумевает под „твердым“ — тугоплавкое стекло. Обычно же подразумевают под „твердым“ стеклом — стекло выдерживающее более сильное механическое воздействие чем „мягкое“. Для обозначения твердости наиболее часто применяют шкалу твердости Мооса ²⁾ (Mohs), которая разделяет вещества, в частности минералы, по тому, как они взаимно друг друга царапают. Для стекла было трудно применить этот метод. Более усовершенствованные методы (например метод Мартенса (Martens), сущность которого состоит в том, что острие алмаза с конусом в 90° проводится по испытуемой плоскости, и нажим усиливается до тех пор, пока острие не будет оставлять черту шириною в 0,01 мм., показали ³⁾, что твердость стекла колеблется в очень узких границах. Лешателье ⁴⁾ (Le Chatelier) указывает, что почти все стекла имеют твердость 6 (ортоклаз), так как они лежат между железом (твердость 5. апатит) и закаленной сталью (твердость 7, кварц). Различия в стеклах менее значительны, чем это позволяет установить точность метода. Стекла царапают друг друга будь то мягкие или твердые сорта („активная“ и „пассивная“ способность царапать Ауэрбаха ⁵⁾ (Auerbach).

В методе определения твердости Ауэрбаха ⁶⁾ исключаются все посторонние вспомогательные тела, и пользуются только самими исследуемыми телами. Шарообразная поверхность одного кусочка стекла нажимается на плоскую поверхность другого со все возрастающей силой. Обе поверхности деформируются при этом так, что кривизна поверхности соприкосновения лежит между кривизной плоскости и шара. С возрастанием нагрузки увеличивается диаметр поверхности соприкосновения. Наконец доходят до максимального нажима, при котором переходят предел упругости тела, вследствие

¹⁾ Kohlrausch, Pogg. Ann. 119, 350 (1863 г.); 128, 1, 207, 377, особенно Weidmann Wiedemanns Ann. 29, 214 (1886 г.).

²⁾ Шкала твердости Мооса (Mohs) строится следующим образом: гипс—1, каменная соль—2, известковый шпат—3, плавиковый шпат—4, апатит—5, ортоклаз—6, кварц—7, топаз—8, корунд—9, алмаз—10.

³⁾ Eckert l. c. 242.

⁴⁾ Kieselsäure und Silikate стр. 243.

⁵⁾ Ann. d. Phys. 53, 1015 (1894 г.).

⁶⁾ Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1890 г., 518. Ann. d. Phys. 43, 61 (1891 г.), 45, 262 и 277 (1892 г.), 58, 357 (1896 г.).

чего у пластичного тела вызывается остаточная деформация, у непластичного, хрупкого,—излом.

Ауэрбах определяет абсолютную твердость, как максимальную нагрузку в центре подвергающейся давлению поверхности в тот момент, когда исследуемое тело трескается, или начинает проявляться остаточная деформация. Абсолютная твердость выражается в кг/см^2 и вычисляется по формуле.

$$H = P_1 \sqrt[3]{\rho} = \frac{1}{\pi} \sqrt[3]{\frac{3}{2} E'^2 F'^3}$$

где E' —предел упругости и F' величина твердости берутся из опыта. Следующие цифры иллюстрируют соответствие между абсолютной твердостью по Ауэрбаху и шкалой твердости по Моосу:

Вещество.	Степень твердости по Моосу.	Абсолютная твердость по Ауэрбаху кг/см^2
Плавиковый шпат	4	110
Апатит	5	237
Ортоклаз	6	253
Кварц	7	308

Опыты Ауэрбаха показали, что для 14 стекол Шотта абсолютная твердость меняется в пределах $173\text{—}316 \text{ кг/см}^2$, т. е. лежит по Моосу между 5—7, как уже указывалось выше.

При попытке путем сложения рассчитать твердость стекла из состава, наталкиваются на то затруднение, что влияние PbO весьма изменчиво. Если оставить PbO в стороне, то получаются следующие коэффициенты: $\text{SiO}_2 = 3,32$, $\text{B}_2\text{O}_3 = 0,75$, $\text{ZnO} = 7,1$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,2$, $\text{BaO} = 1,95$, $\text{K}_2\text{O} = 3,9$, $\text{Na}_2\text{O} = -2,65$, $\text{CaO} = -6,3$.

Эти коэффициенты лишь редко позволяют удовлетворительно вычислить твердость. Однако замечательно, что стократные величины коэффициента $\text{SiO}_2 = 332$ и глинозема $= 1020$ совпадают с величинами твердости кварца 308 и корунда 1150.

Твердость играет большую роль в обработке стекла при помощи шлифовки. Последняя есть не что иное, как грубое, тысячи и тысячи раз повторяемое царапанье. Лекренье¹⁾ (Lecrenier) посредством методического усовершенствования шлифовки выяснил природу шлифовочной твердости и ее отношение к абсолютной твердости. Он определяет (в куб. см.) объем стекла, который сошлифовывается в минуту с образцов стекол шлифовальным камнем, работающим с постоянным давлением. Нижеследующая таблица 30 содержит результаты этого исследования.

¹⁾ Le Chatelier, Kieselssäure und Silikate, стр. 243 и 246.

²⁾ Здесь P_1 —предельное давление в центральной точке; ρ —радиус кривизны шаровой поверхности в мм.; $E = \frac{E'}{1-\mu^2}$, где E' —модуль Юнга, а μ —коэффициент Пуассона и, наконец, $F' = \frac{P}{\rho}$, где P —предельное давление (общее). Ред. перев.

Таблица 30.

Сошлифовываемость и абсолютная твердость по Лекренье.

№	С о с т а в								Удель- ный вес.	Объем, сошли- фовыв. в 1 мин. в см ³ .	Прочность на		Твердость по Ауэрбаху
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	BaO	PbO			ра- рыв кг мм ²	сжатие кг мм ²	
С в и н ц о в ы е с т е к л а .													
1	55,2	—	0,25	—	9,92	—	—	34,81	3,227	1,696	5,93	85,34	265
2	49,17	—	0,25	—	9,39	—	—	41,17	3,342	1,503	5,50	80,96	262
3	58,35	—	0,30	7,87	3,91	—	—	29,42	3,006	1,301	6,18	86,68	233
4	61,74	—	0,60	7,40	1,38	3,37	—	25,00	2,971	1,069	7,08	89,65	202
Б а р и т о в о е с т е к л о .													
5	61,00	—	0,60	11,24	—	—	26,91	—	2,876	0,964	7,06	77,35	231
Щ е л о ч н о - и з в е с т к о в ы е с т е к л а .													
6	71,66	—	0,50	13,85	—	11,48	—	2,41	2,541	0,933	9,08	91,66	133
7	67,91	—	0,60	—	20,52	10,82	—	—	2,497	0,888	9,37	87,45	243
8	72,04	—	0,60	17,02	—	10,19	—	—	2,521	0,854	8,88	91,73	134
9	73,08	—	0,60	15,84	—	10,33	—	—	2,504	0,794	8,98	93,00	141
10	72,19	—	0,50	15,62	—	11,35	—	—	2,547	0,754	9,15	92,05	130
11	73,26	—	0,45	14,43	—	11,71	—	—	2,513	0,733	9,24	93,34	131
Щ е л о ч н о - и з в е с т к о в о е с т е к л о , с о д е р ж а щ е е б о р н у ю к и с л о т у .													
12	68,43	2,51	0,65	15,83	3,40	8,03	—	—	2,503	0,544	8,18	89,54	226

Стекла расположены по величине полученной шлифовочной твердости. Мы видим, что для свинцовых стекол 1—4 (за исключением стекла 2) с понижающимся содержанием свинца регулярно понижается абсолютная твердость и повышается шлифовочная. В минуту сошлифовывается от 1,696 до 1,069 см³. Замена свинца барием (стекло 5) дает большую твердость,—сошлифовываются только 0,964 см³ в минуту.

Щелочно-известковые стекла 7—11 гораздо менее поддаются шлифовке. При этом, чем они менее содержат щелочи, при приблизительно одинаковом содержании извести и возрастающем содержании кремнезема, тем меньше сошлифовываются; так, количество сошлифованного стекла уменьшается с 0,888 для № 7 до 0,733 для № 11. Стекло № 12 приблизительно соответствует № 8, но за счет содержания SiO₂ и CaO введено 2,5% B₂O₃. От этого шлифовочная твердость значительно поднимается: при № 8 сошлифовывается 0,854, при № 12—0,544. Стекло № 6 приблизительно соответствует стеклу № 11, но содержит кроме окиси натрия и извести немного окиси свинца. От этого шлифовочная твердость заметно понижается. Сошлифовывается у № 11—0,733, а у № 6—0,933.

Шлифовочная твердость не изменяется параллельно абсолютной твердости по Ауэрбаху. При свинцовых стеклах она падает с падающим содержанием свинца, то же самое при щелочно-известковых стеклах с падающим содержанием щелочи. Однако от введения бария (стекло 5) и борной кислоты (стекло 12) шлифовочная

твердость и абсолютная твердость увеличиваются почти одинаково. Небольшое содержание свинца у стекла 6 не влияет заметным образом на абсолютную твердость, но заметно изменяет шлифовочную твердость.

Эккерт¹⁾ (Eckert) дает шлифовочную твердость для ряда оптических стекол Зендлингеровского оптического завода, выраженную в количестве времени, потребном для сошлифовки одинаковых объемов. За 100 принято время для боросиликатного призмного крона 516/640.

Приводим следующие данные:

Крон 504/592	14	Баринт 548/532	92
Флинт 549/461	15	Крон 516/640	100
Зеркальное стекло	21	Баринт 590/612	370
Флинт 619/377	44	„ 640/577	430
Крон 510/634	47	Кварц II оси	1503
		„ I оси	1526

Из этого можно видеть, что время шлифовки все же колеблется гораздо сильнее, чем это усматривается из чисел Лекренье (Lescrenier) (см. выше стр. 161).

В процессе шлифовочной работы, при переходе к более мелким зернам шлифовочного материала (при „луссировании“) царапание отступает на второй план. При „полировке“ оно совсем отпадает. При этой операции также должен быть снят материал, но это происходит не от того, что отдельные зерна под давлением, которое может оказаться весьма значительным в сравнение с поверхностью соприкосновения со стеклом, внедряются в поверхность последнего и выкалывают из нее частицы, а от того, что, благодаря трению, чрезвычайно тонкие поверхностные слои начинают скользить по отношению к остальной массе стекла; это происходит вначале на ограниченных участках, которые затем все более увеличиваются в своих размерах и, наконец, сливаются между собой. Весьма вероятно, что при этом немалую роль играют химические процессы.

Я заключаю об этом из следующего наблюдения: при шлифовке литого сырого зеркального стекла, как известно, сошлифовывается значительное количество его. При этом бесчисленные мелкие стеклянные осколки вырываются песчинками из поверхности. Следовало бы предположить, что смытый шлифовочный песок содержит много стеклянной пыли. Но это не так. Анализ использованного шлифовочного песка одной зеркальной фабрики показал, что в растворимой соляной кислотой части имелось лишь незначительное количество щелочи (1,1%) и порядочное количество углекислой извести (3,7%). Следовательно большая часть сошлифованного стекла совершенно разлагается водой. Щелочь уходит с промывной водой, известь же, благодаря углекислоте воздуха и воды, осаждается и задерживается песком. Это обстоятельство—разрушительное действие воды, обусловленное мелкой раздробленностью стекла—является весьма поучительным для определения химической стойкости стекла и будет сказываться также и в том случае, когда мы имеем дело с матовой (шероховатой) поверхностью. Она также станет выщелачиваться и вбирать воду. Измененное таким путем стекло станет мягче, чем первоначальное и будет легче поддаваться обработке. При шлифовке обнажатся

¹⁾ Eckert, Physik. Eigenschaften der Gläser, стр. 244.

новые слои, которые подвергнутся как химико-механическому действию воды так и механическому воздействию шлифующих материалов. Эккерт ¹⁾ (Eckert) приходит к подобным же воззрениям. Он пишет, что представляется „не невероятным то, что благодаря продолжительному медленно изменяющемуся давлению при полировке и также благодаря влиянию воды могут играть известную роль процессы диффузии и набухания, которые, быть может, и являются первопричиной скольжения и текучести“.

f) **Хрупкость.** Это свойство Феппля ²⁾ (Föppl) ставит в связь с прочностью на удар и на сжатие. Для определения прочности на удар служит падающий молоток, который заставляют падать на испытуемое, имеющее форму кубика, стекло с определенной, с каждым ударом увеличивающейся, высоты до тех пор, пока не произойдет раздробление образца. Сумма работ, затраченных при отдельных падениях молотка, выражается в килограммо-сантиметрах и делится на число кубических сантиметров стекла в образце. Берется среднее из многих определений. Это среднее, которое можно назвать „числом Феппля“ („Wertziffer“) в известной мере выражает сопротивляемость удару данного стекла. Если разделить прочность на сжатие на „число Феппля“, то получим число, характеризующее хрупкость, „показатель хрупкости“. Обратная величина: „число Феппля“ деленное на величину прочности и на сжатие выражает „вязкость“ стекла.

Были получены следующие данные:

Т а б л и ц а 31.

Р о д с т е к л а .	Фабричный № Шотта.	Прочность на сжатие кг. см ⁻²	Число Феппля. кг. см ⁻²	Показатель хрупкости.
Боратфлинт.	S 389	6 223	1406	4,4
Стекло для хим. посуды	—	8 910	855	10,4
Средний флинт	O 118	6 273	430	14,6
Ламповое стекло	—	9 397	404	23,3
Нормальное стекло для термометров .	16 III	8 770	259	33,9
Боросиликатное термометр. стекло . .	59 III	9 380	259	36,2
Свинцовый силикат.	—	4 470	98	45,6

На основании этого иенское стекло для хим. посуды (1910) принадлежит к наименее хрупким, а известные стекла для термометров 16 III и 59 III к наиболее хрупким.

Метод „падающего шара“, предложенный автором как испытание твердости, был разобран Шнейдером ³⁾ (Schneider).

¹⁾ Eckert, Physik. Eigenschaften der Gläser, стр. 245/246.

²⁾ Bayr. Akad. d. Wiss., Sitzungsber. d. math. phys. Klasse 1911 г. 505 Ref: Sprechsaal, 45, 308 (1912 г.).

³⁾ Диссертация, Берлин, 1910 г., Schneider, Die Kugelfallprobe.

9. Термические свойства.

а) **Теплоемкость.** Под теплоемкостью понимается количество тепла в тепловых единицах (кал.), потребное для нагревания 1 гр. испытуемого вещества от 0° до 1° Ц. Теплоемкость с стекла зависит от его состава. Ее можно вычислить с точностью до 1%, зная теплоемкости окислов, по формуле

$$c = \frac{a_1}{100} \cdot c_1 + \frac{a_2}{100} \cdot c_2 + \frac{a_3}{100} \cdot c_3 \dots$$

где $a_1, a_2, a_3 \dots$ процентные содержания, $c_1, c_2, c_3 \dots$ теплоемкости окислов. ¹⁾

Теплоемкости окислов.

SiO ₂	0,1913	CaO	0,1903
B ₂ O ₃	0,2272	BaO	0,0673
As ₂ O ₃	0,1276	MgO	0,2439
P ₂ O ₅	0,1902	PbO	0,0512
Na ₂ O	0,2674	ZnO	0,1248
K ₂ O	0,1860		

Теплоемкость стекол колеблется между 0,08 и 0,25. Эти значения, равно как и значения, вычисленные при помощи вышеприведенных в таблице чисел, годны только в пределах 15—100° Ц. Теплоемкость изменяется с температурой, и в большинстве случаев мы не имеем данных ни для более высоких ни для более низких температур, которые были бы необходимы нам для вычисления запаса тепла в жидком стекле, что важно в свою очередь для установления теплового баланса стекольных печей.

Уайт ²⁾ (White) дает для мягкого стекла для трубок следующие цифры: 100°: 0,1976, 500: 0,2404, 700: 0,2643, 900: 0,2794, 1100: 0,2908, 1300°: 0,2955, 1500°: 0,3007.

О температурной зависимости теплоемкости стекол можно найти данные у Магнуса ³⁾ (Magnus) (пример свинцового стекла) и Линдемманна ⁴⁾ (Lindemann) (до температуры жидкого воздуха).

По опытам Уайта ⁵⁾ (White) теплоемкость SiO₂, вычисленная из теплоемкости стекла,—больше теплоемкости чистого кварца.

б) **Теплопроводность.** ⁶⁾ Теплопроводность стекла, вообще, невелика. Все же различные сорта стекол немного разнятся по теплопроводности. Чем легче тепло протекает с одного места на другое, тем меньшая разница в температуре сможет возникнуть в стеклянном предмете при неравномерном нагревании. Очевидно, что появляющиеся при этом напряжения будут менее значительны, и стекло будет лучше выдерживать резкие колебания температуры. Связь

¹⁾ Winkelmann. Wiedem. Ann. 49; 401 (1893 г.).

²⁾ Amer. J. Science 28, 334 (1919 г.)—Journ. Chem. Soc. 116, 133 (1919 г.).

³⁾ Ann. d. Phys. (4) 31, 607 (1910 г.).

⁴⁾ Phys. Zeitschr. 13, 737 (1912 г.).

⁵⁾ Amer. J. Science 28, 334 (1919 г.)—Journ. Chem. Soc. 116, 133 (1919 г.).

⁶⁾ См. Raaihorst, Диссертации. Jena (1894 г.) Focke, Ann. Phys. u. Chem. 67, 132 (1899 г.) Winkelmann, там же 67, 160 (1899 г.) Eucken. Ann. d. Phys. 4 F. 34, 185 (1911 г.).

теплопроводности с составом не так проста, но все же Винкельманн (Winkelmann) нашел способ вычисления, который позволяет вывести теплопроводность из состава. Однако рассмотрение этого способа завело бы нас слишком далеко.

с) **Коэффициент расширения.** Расширение, которое претерпевает стекло при нагревании, (а также соответствующее сжатие при охлаждении) является во многих отношениях весьма важным фактором. Чем незначительнее расширение, тем незначительнее напряжения, появляющиеся в стеклянном предмете при неравномерной температуре, тем устойчивее оно против резких изменений температуры. Далее, коэффициент расширения играет существенную роль при изготовлении многослойного стекла (так называемого „накладного“ или „покрывочного“), при сплавлении двух сортов стекла для очков, при нанесении эмалевых полос на стеклянные трубки и т. д. Вообще говоря, эти работы выполнимы только тогда, когда оба сорта стекла имеют одинаковые коэффициенты термического расширения. Если этого нет, то стекло, сильнее расширяющееся при нагревании, а, следовательно, сильнее сжимающееся при охлаждении, растрескивается после обработки во время охлаждения. Для впаивания в стекло металлической проволоки, сплавляемое стекло должно быть приноровлено к величине коэффициента расширения металла, при чем, конечно, большую роль играют и другие свойства стекла (упругость, сопротивление на разрыв и т. д.) и металла (тягучесть, смачиваемость и т. д.).

Эти соотношения чрезвычайно важны в технике глазури. Коэффициент расширения стекла, образующего глазурь, должен совпадать с коэффициентом расширения черепа. Если последний обладает большим коэффициентом расширения, то стекло препятствует наступающему при охлаждении сжатию, и глазурь отскакивает (отслаивается), а при недостаточной силе черепа, может его и расколоть. Наоборот, в том случае, когда череп обладает меньшим коэффициентом расширения, он разрывает стеклянный слой. При этом образуется более или менее частая сеть тонких как волосок трещин („цек“) — известный „Craquelé“ глазури.

Многое зависит, конечно, от прочности и упругости стекла. При большой прочности и большой упругости, стекла выносят большие различия коэффициента расширения, чем при меньших прочности и упругости.

Для иллюстрации развивающихся здесь сил разберем особый способ украшения листового стекла. Если листовое стекло покрыть слоем клеевого раствора и дать этому слою подсохнуть, то сокращение его будет так велико, что стекло в большинстве случаев лопается. При твердом же стекле вся поверхность неравномерно отслаивается, отчего на поверхности образуются красивые рисунки, напоминающие ледяные узоры, которые, как уже сказано, применяются для украшения и матировки твердого листового стекла.

Что касается численной связи между составом стекла и тепловым расширением, то Шотт и Винкельманн¹⁾ нашли приведенные ниже в таблице коэффициенты для y , при помощи которых, по известному уравнению

$$3\alpha = a_1 y_1 + a_2 y_2 + a_3 y_3 \dots$$

¹⁾ Ann. d. Phys. u. Chem. 51, 735 (1894 г.).

может быть вычислен объемный коэффициент расширения β из процентного содержания ($a_1, a_2, a_3, \dots$) различных составных частей стекла. Полученное из уравнения β следует разделить на $10^7 = 10.000.000$.

B_2O_3	0,1	BaO	3
MgO	0,1	PbO	3
SiO ₂	0,8	CaO	5
ZnO	1,8	Al ₂ O ₃	5
P ₂ O ₅	2	K ₂ O	8,5
As ₂ O ₅	2	Na ₂ O	10

Увеличивая содержание окислов, обладающих большим коэффициентом расширения, особенно окислов щелочных металлов, а также путем уменьшения окислов с небольшим коэффициентом расширения: борной кислоты, магнелии, кремнекислоты и окиси цинка, возможно увеличивать коэффициент расширения плавляемого из окислов стекла, и наоборот.

Интересно отметить, что способы устранения недостатков глазури, непосредственно вытекающие из приведенных выше коэффициентов, содержатся уже в правилах, основанных на эмпирических данных Зегера ¹⁾.

Числа Винкельмана и Шотта позволяют еще более точно оценить влияние изменений состава глазури.

Гавас (Navas) и Мейер ²⁾ (Meyer) определили коэффициенты, которые имеют значение особенно для техники эмали, и нашли следующие значения:

Na ₂ AlF ₆	7,4	AlF ₃	4,4	Sb ₂ O ₅	3,6
NaF	7,4	CeO ₂	4,2	CaF ₂	2,5
ThO ₂	6,3	PbO	4,2	MnO	2,2
Cr ₂ O ₃	5,1	TiO ₂	4,1	CuO	2,2
BeO	4,7	Fe ₂ O ₃	4,0	ZrO	2,1
CoO	4,4	NiO	4,0	SnO ₂	2,0

Вольф ³⁾ (Wolff) нашел для PbO в отожженном стекле 3, а в стекле закаленном 4,9. Тепловое расширение глазури исследовали Рикке (Rieke) и Штегер (Steger) ⁴⁾.

Приведенные числа являются для практики ценным вспомогательным средством: при помощи их можно приблизительно рассчитать состав стекла желательного коэффициента расширения. Полная аддитивность не имеет места. На это в особенности обращает внимание Ле-Шателье ⁵⁾ (Le Chatelier) на основании поставленных в его институте опытов Гренэ ⁶⁾ (см. ниже).

Гренэ (Grenet) определил коэффициент расширения α для смесей Na₂O и B₂O₃, PbO и B₂O₃, PbSiO₃ и Al₂O₃, PbSi₂O₇ + Al₂O₃. Изменение α при постепенном прибавлении B₂O₃ или Al₂O₃ происходит не все время

¹⁾ Segers Gesammelte Schriften. 2 Aufl. (Berlin 1908 г.) стр. 477.

²⁾ Sprechsaal 44, 188, 207, 200 (1911 г.).

³⁾ Wolff. Sprechsaal 44, 627.

⁴⁾ Sprechsaal 47, 442 (1914 г.).

⁵⁾ L. c. 261.

⁶⁾ Bull. Soc. d'encouragement.

в одну сторону, а имеется определенно выраженный минимум. Прибавления SiO_2 к простому силикату дает для α значения, которые значительно больше, чем вычисленные на основании данных для коэф. расширения плавленного кварца. Гренэ определил далее изменения, которые претерпевает коэффициент расширения от прибавления различных веществ к определенным стеклам, именно, для бутылочного стекла и зеркального стекла завода St. Gobain. В нижеследующей таблице помещены величины, могущие дать некоторые указания для практики, особенно, в смысле действия веществ, служащих для окраски и для получения непрозрачного стекла (глушителей). Следует подчеркнуть, что здесь даны линейные коэффициенты расширения, т.-е. α , а не 3α , как в вышеприведенных таблицах.

Таблица 32.

Бутылочное стекло из Бланзи (Blanzu)		Зеркальное стекло С-пт Гобана (St. Gobain)	
$\alpha \cdot 10^7$		$\alpha \cdot 10^7$	
Без прибавления . . . 69,6		Без прибавления . . . 81,9	С прибавл. 6% Fe_2O_3 74,8
С прибавл. 2% Na_2O 74,4		С прибавл. 6% Na_2O 91,6	" " 6% U_2O_3 77,2
" " 4% K_2O 70,8		" " 6% K_2O 88,3	" " 6% CoO 76,4
" " 2% CaO 70,1		" " 6% CaO 83,5	" " 6% Cr_2O_3 79,2
" " 6% $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 74,2		" " 6% BaO 81,0	" " 6% MnO_2 78,6
" " 4% CaF_2 74,4		" " 6% SrO 82,4	" " 6% CuO 76,9
" " 4% $(\text{Ca})_3(\text{B}_2\text{O}_3)_4$ 61,3		" " 6% SiO_2 77,3	" " 6% ZnO 72,4
" " 4% Fe_2O_3 61,6		" " 6% Al_2O_3 77,9	" " 4% ZnO 64,1
" " 4% Al_2O_3 58,9		" " 8% CaF_2 82,5	" " 8% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 79,8
" " 4% SiO_2 62,0		" " 6% криол. 78,6	" " 15,2% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 82,1

Поправку в числа Шотта вносит также работа Инглиша (English) и Тёрнера (Turner)¹⁾, исследовавших стекла, содержащие магнезию. Полученные при этом величины для 3α равны:

Кремнезем $0,15 \cdot 10^{-7}$ Окись кальция . . . $4,98 \cdot 10^{-7} *$
 Окись натрия . . . $12,96 \cdot 10^{-7}$ " магнезия . . . $1,35 \cdot 10^{-7}$

Судя по ним, прибавление MgO взамен других оснований понижает коэффициент расширения не так сильно, как это следует из числа полученного Шоттом (0,1).

Все эти отклонения от правила аддитивности показывают, что имеется взаимное влияние окислов и что не безразлично, с какими окислами и в каком отношении соединяется в стекле данный окисел. Это является убедительным доказательством изменчивости внутренних связей между составными частями стекла (см. стр. 125).

Вышеупомянутые исследования относятся, главным образом, к пределам температуры 15° — 100° и должны рассматриваться как средние коэффици-

¹⁾ Journ. Soc. Glass. Techn. 4,115 (1920 г.)—Ref. Glast. Ber. 1,46 (1923 г.)

²⁾ CaO —4,89; Al_2O_3 —0,52; BaO —5,2; PbO —3,18; ZnO —0,21; B_2O_3 —1,98; Zr_2O_3 —0,69.

енты расширения в этих пределах температуры. Коэффициент же расширения сам изменяется с температурой. Для большинства практических целей, особенно для термометров, важен равномерный ход расширения. Поэтому, как раз о стеклах для термометров имеется ряд исследований ¹⁾, изложение которых, однако, завело бы нас слишком далеко.

Данные для коэффициентов расширения большого числа Шоттовских стекол были опубликованы много раз ²⁾. В пределах температуры от 15°—100° значение $3\alpha \cdot 10^7$ для стекол колеблется, преимущественно, между 100 и 350. Эти крайние данные, относятся, главным образом, к плавкам с редко применяемыми в стекловарении окислами. Питерс (Peters) и Краго ³⁾ (Crago) исследовали также и более распространенные сорта стекол, при этом во всем интервале изменения температуры вплоть до размягчения. Они получили следующие числа:

Таблица 33.

РОД СТЕКЛА.	Предел изменения температуры.	$3\alpha \cdot 10^7$
Бутылочное стекло	22 — 449° Ц	207
Белое полое "	22 — са. 460° Ц	309—321
Зеркальное "	са. 20 — са. 500° Ц	284 — 324
Стекло для хим. пос. Йена	19 — 414° Ц	168
" " " " Pyrex	21 — 471° Ц	108
Эмаль (Einschmelzglas) немецкая	23 — 383° Ц	270
" " Corning	22 — 376° Ц	249

В тех местах, где в таблице проставлено несколько значений для $3\alpha \cdot 10^7$, а температура помечена „са“, там объединены результаты нескольких исследованных стекол.

До верхних границ указанных интервалов температуры, α возрастает приблизительно линейно с повышающейся температурой; выше их во многих стеклах вскоре наступают неправильности. В области, в которой во время отжига наблюдается исчезновение натяжений, наступает весьма сильное увеличение расширения; в особенности это заметно в стеклах, имеющих малый коэффициент расширения при низких температурах. Это непостоянство коэффициента расширения в зависимости от температуры указывает на происходящие в стекле внутренние изменения, имеющие особенно важное значение для процесса отжига (см. Отжиг).

¹⁾ Thiesen, Scheel und Sell, Z. f. Instrum. Kunde, 16, 49 (1896 r.); Reimerdes, Ausdehnung von Quarz, Diss. 1896 r.; Scheel, Abhandlg. der Phys.-Techn. Reichsanstalt 4, 35 (1904 r.); Auffenberg, Abhängigkeit des therm. Ausdehnungskoeff., Diss. Jena, 1905 r.

²⁾ Zschimmer, Archiv f. phys. Chem. d. Glases u. keram. Massen, 1, 29 (1922 r.); Thiene, Artikel: Glas in Kraus, Handbuch der Werkstoffe II, 31; Schott u. Gen., Jena, Katalog f. optische Gläser (1923 r.).

³⁾ Journ. Opt. Soc. of Am. 4, 105 (1920 r.).

Натяжения в стекле влияют на величину коэффициента расширения также и между 15° — 100° , как это видно из следующих чисел Шотта.

Род стекла Шоттовские но- мера.	Кубический коэффициент расширения $\beta \cdot 10^7$	
5361	Отжиг с терморегулятором: 171	Отжиг на воздухе: 177
1611	„ в отжигательной печи: 241	„ „ „ 244
0,662	„ с терморегулятором: 275	Сильно закаленное стекло . . 289

д) **Термические последствия** ¹⁾. Термическими последствиями называются те явления, при которых тела, расширившиеся при нагревании, при последующем охлаждении до исходной температуры не вполне принимают прежний объем. Стекло также обнаруживает эти последствия, которые особенно сильно сказываются в термометрах, где они могут вызвать неточности при измерении температуры. В термометрах термические последствия проявляются двояким образом. В новоизготовленных термометрах, лежащих без употребления и участвующих только в колебаниях температуры данного помещения, шарик со ртутью постепенно сжимается. От этого точка нуля, а вместе с этим и мениск ртутного столба при всякой другой температуре, перемещается вверх. Эти изменения называются „вековым повышением“ точки нуля. Это повышение с течением времени становится медленнее и, наконец, практически прекращается. В различного рода стеклах упомянутое явление обнаруживается не одинаково сильно. У некоторых наблюдается очень сильное смещение точки нуля (на несколько градусов) и не заканчивается в продолжение многих лет. У других это повышение дает совсем незначительные цифры (сотые градуса) и прекращается через несколько месяцев. Изменение может быть в значительной мере устранено при помощи нагревания на определенное число градусов или т. наз. „искусственного старения“. Кроме векового повышения, ртутный сосуд термометра при каждом нагревании претерпевает расширение, которое не тотчас исчезает при охлаждении. Вследствие этого, после каждого нагревания и следующего за ним охлаждения, термометр показывает слишком низкую температуру. Это явление известно под названием „депрессии точки нуля“. В обыкновенных стеклах она может равняться целому градусу. Постепенно, по истечении месяцев, стекло утрачивает расширение, вызвавшее депрессию точки нуля. Определение депрессии производится следующим образом. Определяют положение нуля посредством погружения в тающий лед, затем термометр нагревают 15 минут в парах кипящей воды до 100° и после того повторяют определение точки нуля. Разница между обоими отсчетами называется „депрессией точки нуля“ и обозначена в таблице через D. Оба изменения связаны между собой: стекла с сильным вековым повышением показывают также сильную депрессию точки нуля.

¹⁾ См. по этому вопросу подробный и основательный разбор относящихся сюда работ, сделанный Ховештадом: Hovestadt, Jenaer Glas, стр. 261—346 (Jena 1900 г.).

2) Депрессия точки нуля. Неправильности в показаниях термометров давно уже побудили к исследованию вопроса депрессии точки нуля. Важно то, что как раз при решении этой задачи явилась потребность в нахождении связи между свойствами и составом стекла, а это, в свою очередь, имело большое практическое значение. Неувядаемой заслугой Вебера (Weber) является открытие этой связи. Он указал, что легкоплавкие щелочные стекла, содержащие обе щелочи, имеют сильную депрессию, тогда как чистые калиевые стекла, с обильным содержанием кремнезема и извести, обнаруживают это явление в значительно меньшей степени. Из его обширного исследования¹⁾, при котором тщательно и длительно изучению были подвергнуты 23 термометра из стекол различных составов, приведем лишь цифры, относящиеся к двум термометрам.

Таблица 34.

Оба термометра изготовлены 5-го июня 1878 г.

Дата наблюдения.	1.			13.		
	Тюрингенское стекло легкоплавкое.			Из имевшейся более старой трубки не вполне известного происхождения.		
	Анализ: 68,3 SiO ₂ , 1,28 Al ₂ O ₃ , 12,8 Na ₂ O, 8,27 K ₂ O, 10,41 CaO.			Анализ: 65,0 SiO ₂ , 2,04 Al ₂ O ₃ , 0,07 Na ₂ O, 19,51 K ₂ O, 13,58 CaO.		
	Положение мениска ртути в ледяной ванне.		D	Положение мениска ртути в ледяной ванне.		D
	До кипячения.	После кипячения.		До кипячения.	После кипячения.	
1878, Октября 23.	+ 0,497°	+ 0,095	0,402	+ 0,072	— 0,015	0,087
1879, Мая 17.	0,507	0,064	0,443	0,069	— 0,043	0,112
1881, Января 27.	0,65	0,20	0,45	0,11	+ 0,01	0,10
1881, Июля 22.	0,60	0,27	0,33	0,10	+ 0,01	0,09
1882, Мая 22.	0,66	—	—	0,10	—	—
1883, Июня 7.	0,65	—	—	0,10	—	—
1883, Октября 31.	0,68	0,20	0,48	0,10	0,00	0,10

Сравнение обоих рядов опытов выявляет как вековое повышение (при № 1 за 5½ лет с 0,497 до 0,68), так и наблюдающуюся при каждом нагревании депрессию. Оба явления значительно ослаблены в стекле 13. Повышение оканчивается после 2½ лет. Вебер (Weber) обратил внимание на то обстоятельство, что в составе этого стекла содержание натрия почти равнялось нулю. В пробных плавках подобного же рода в начале не удавалось получить повторения благоприятных результатов, полученных со стеклом 13, вследствие применения не чистого поташа и недостаточного провара. После того, как эти недостатки были устранены, и 18 августа 1883 г. были сделаны новые плавки под номерами 19 и 20; из стекла этих плавок 31 октября того же года были изготовлены новые термометры, которые дали следующие результаты:

¹⁾ Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 2, 1233 (1883 г.); Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1086 (1888 г.); Sprechsaal (1888 г.) 241.

Таблица 35.

	А н а л и з:				D
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	
19	65,42	0,93	19,46	13,67	0,09
20	69,04	0,89	18,52	12,21	0,09

Шотт передал Вибе (Wiebe) на испытание дальнейшие плавки, в которых кроме Na₂O, K₂O, CaO, Al₂O₃ и SiO₂ были введены в стекла еще PbO, ZnO, BaO, SiO₂ и B₂O₃. Ни в одном из этих сплавов депрессия не превышала 0,1°, у большинства же была еще менее, а одно баритовое стекло II с 24% SiO₂, 16% Al₂O₃, 7% Na₂O, 53% BaO дало наименьшую величину = 0,02°. Но эти сплавы не обладали всеми другими свойствами, важными для практики, как то легкостью обработки на трубке и на паяльной горелке, стойкостью и бесцветностью. В этом отношении были, вообще, пригодны только стекла 14^{III}, 16^{III} и 18^{III}, состав и депрессия которых следующие:

Таблица 36.

Nr.	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na O	K ₂ O	CaO	ZnO	D
14 ^{III}	69,0	2	1,0	14,0	—	7	7	0,05°
16 ^{III}	67,4	2	2,5	14,0	—	7	7	0,05°
18 ^{III}	52,0	9	—	—	9	—	30	0,05°

Стекло 16^{III} это есть Иенское нормальное стекло для изготовления термометров. Оно с 1885 г. производится в большом количестве и за это время полностью себя оправдало и не подверглось никаким изменениям. Оно отличается нанесенной на стекле красной полоской. Стекло 18^{III} точно также подходит для термометров для умеренной температуры, но оно очень легко расстекловывается, вследствие большого содержания окиси цинка, и поэтому плохо обрабатывается, из-за чего не введено в термометрию. Шотт продолжил тогда свои попытки притти к идеальному стеклу для термометров. Они дали боросиликат, 59^{III}, данные для которого приведены в нижеследующей таблице, где, для сравнения, указаны также данные для стекла 63^{III}.

Таблица 37.

Стекло	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	As ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	D
59 ^{III}	72,0	5	12	—	11,0	—	0,02°
63 ^{III}	73,2	—	—	0,3	18,5	8	0,05°

Боросиликатное стекло 59^{III} обладает еще меньшей депрессией, чем 16^{III}, имеет низкий коэффициент расширения 3 $\times$ 10⁻⁷ = 177 и хорошо согласуется до 50° с газовым термометром.

Эти результаты подтверждаются и существенно дополняются образцовыми исследованиями Шотта ¹⁾ и Вибе. ²⁾ Исследование большого

¹⁾ Verh. Ver. Förderg. Gewerbefl. Sitzber. 67, 177 (1888 г.), там же 71, 161 (1892 г.). Zeitschr. f. Instrumentenk. 11, 334 (1891 г.).

²⁾ Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1894 г., 843; 1885 г., 1021; Zeitschr. f. Instrumentenkunde 6, 167 (1886 г.).

количества более старых термометров из щелочно-известковых стекол показывает, что в них депрессия зависит от соотношения количеств содержащихся в стекле калия и натрия. Чем более преобладает одна из щелочей по отношению к другой, тем незначительнее депрессия. Таким образом, наименьшую депрессию показывают стекла, содержащие одну только щелочь, следовательно, не только чистое, не содержащее натрия калиево-известковое стекло, как это предполагал Вебер, но и не содержащее калия известково-натровое стекло имеет также самую незначительную депрессию. Новые сплавы подтвердили это положение, на что указывает следующая таблица:

Таблица 38.

Стекло	SiO ₂	AlO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	D
IV	70	—	—	13,5	16,5	0,08
VIII	70	—	15,0	—	15,0	0,08
20III	70	—	7,5	7,5	15,0	0,17
XXII	66	—	14,0	14,0	6,0	1,05
XXXI	66	—	11,9	16,9	6,0	1,03
17III	69	5	15,0	10,5	—	1,06

В стеклах для термометров должен, следовательно, содержаться только окисел одной щелочи. Если же имеются окислы обоих щелочных металлов, то решающим обстоятельством является не столько их отношение, сколько то, что их сумма не должна быть очень велика по сравнению с количеством извести. Глинозем при этом действует почти так же как известь.

3) Вековое повышение. В введении к этой главе уже указывалось на то, что депрессия точки нуля и вековое повышение связаны между собой. Это вытекает также из таблицы 34, иллюстрирующей опыты Вебера. Наступившая при единичном нагревании депрессия исчезает в несколько дней, и с течением времени вековое повышение начинает его превышать. Ртуть в термометре постепенно повышается и тем скорее и больше, чем большей депрессией он обладает. Это заметно также и в стеклах с умеренной и незначительной депрессией, как то вытекает из следующих опытов Вибера:

Таблица 39.

Род стекла	D	Повышение точки замерзания и град. Цельсия						
		4	42	88	200	285	570	1600 дн.
16III	0,05	—	—	0,04	—	0,04	—	—
18III	0,05	—	—	—	0,04	0,05	—	—
Франц. стек.	0,07	—	—	0,04	0,07	—	—	—
Англ. стек.	0,18	—	—	0,10	—	—	0,16	—
Тюринг. стекло	0,36	—	—	—	0,25	—	0,38	0,44
XXII	1,05	0,05	0,09	0,16	0,25	—	—	—
XXXI	1,03	0,24	0,42	0,53	—	—	—	—

количества более старых термометров из щелочно-известковых стекол показывает, что в них депрессия зависит от соотношения количеств содержащихся в стекле калия и натрия. Чем более преобладает одна из щелочей по отношению к другой, тем незначительнее депрессия. Таким образом, наименьшую депрессию показывают стекла, содержащие одну только щелочь, следовательно, не только чистое, не содержащее натрия калиево-известковое стекло, как это предполагал Вебер, но и не содержащее калия известково-натровое стекло имеет также самую незначительную депрессию. Новые сплавы подтвердили это положение, на что указывает следующая таблица:

Таблица 38.

Стекло	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	D
IV	70	—	—	13,5	16,5	0,08
VIII	70	—	15,0	—	15,0	0,08
20III	70	—	7,5	7,5	15,0	0,17
XXII	66	—	14,0	14,0	6,0	1,05
XXXI	66	—	11,9	16,9	6,0	1,03
17III	69	5	15,0	10,5	—	1,06

В стеклах для термометров должен, следовательно, содержаться только окисел одной щелочи. Если же имеются окислы обоих щелочных металлов, то решающим обстоятельством является не столько их отношение, сколько то, что их сумма не должна быть очень велика по сравнению с количеством извести. Глинозем при этом действует почти так же как известь.

3) Вековое повышение. В введении к этой главе уже указывалось на то, что депрессия точки нуля и вековое повышение связаны между собой. Это вытекает также из таблицы 34, иллюстрирующей опыты Вебера. Наступившая при единичном нагревании депрессия исчезает в несколько дней, и с течением времени вековое повышение начинает его превышать. Ртуть в термометре постепенно повышается и тем скорее и больше, чем большей депрессией он обладает. Это заметно также и в стеклах с умеренной и незначительной депрессией, как то вытекает из следующих опытов Вибера:

Таблица 39.

Род стекла	D	Повышение точки замерзания и град. Цельсия						
		4	42	88	200	285	570	1600 дн.
16III	0,05	—	—	0,04	—	0,04	—	—
18III	0,05	—	—	—	0,04	0,05	—	—
Франц. стек.	0,07	—	—	0,04	0,07	—	—	—
Англ. стек.	0,18	—	—	0,10	—	—	0,16	—
Тюринг. стекло	0,36	—	—	—	0,25	—	0,38	0,44
XXII	1,05	0,05	0,09	0,16	0,25	—	—	—
XXXI	1,03	0,24	0,42	0,53	—	—	—	—

Также и дальнейшие опыты Вибе показали, что порядок стекол при расположении их по величине депрессии нулевой черты или векового повышения остается одинаковым.

γ) Искусственное старение. Уже от частого нагревания термометра до 100° процесс векового повышения точки нуля заметно ускоряется. Более продолжительное нагревание и, по возможности, более медленное охлаждение усиливает действие. Таким путем в значительной мере возможно устранить вековое повышение, особенно если термометр перед наполнением подвергнуть более длительному нагреванию и затем очень медленному охлаждению. Это наблюдение привело к установлению метода „искусственного старения“ термометров. В виду того, что повышение температуры в сильной степени ускоряет и усиливает изменения,—что показывает таблица 40 для 2-х термометров 281 и 282, сделанных из стекла 16III,—температура старения должна соответствовать дальнейшему употреблению (не быть ниже ее).

Таблица 40.

	281 Положение точки нуля	282 Положение исправ. точки кипения
До нагревания	0,0	100,0
После 5 минут при 100° . .	0,0	—
— 5 „ „ 200° . .	0,0	—
— 5 „ „ 300° . .	— 0,1	—
— 5 „ „ 400° . .	+ 0,9	100,5
— 5 „ „ 450° . .	—	103,2
— 15 „ „ 475° . .	+ 9,0	109,5

Повышенная путем искусственного старения точка нуля весьма устойчива. Исследования, производившиеся более продолжительное время, привели Вибе к выводу, что для химических термометров из стекла 16III в большинстве случаев достаточно приблизительно 24-х часового нагревания до 300° перед нанесением шкалы для того, чтобы довести до незначительной величины появляющееся во время употребления повышение точки нуля.

Для температур свыше 300° термометры наполняют каким-либо инертным газом (азотом) и расширяют верхний его конец, по Шотту, в более просторное газоместилще, которое препятствует тому, чтобы давление газа сделалось очень высоким при подъеме ртутного столба. Вибе установил, что возможно пользоваться подобными ртутными термометрами из стекла 16III, наполненными азотом, вплоть до 450° , если они предварительно были подвергнуты длительному нагреванию для ограждения от изменений точки нуля.

Для более высоких температур применяется более тугоплавкое, в сравнении с 16III, стекло 59III, из коего ртутные термометры после 14-дневного старения при 500° и заполнения азотом до 14—15 Атм. работают удовлетворительно до 510° .

По Тине (Thiene)¹⁾ для термометров до 575° употребляется Иенское стекло, идущее на трубки для сжигания; до 675° Иенское „Supremax“ (1565III), давление азота 50 Атм. *).

Для производства „старения“ Шотт рекомендует тщательный отпуск, после точного установления продолжительности отжига, первоначальной температуры и скорости охлаждения. Подобный отжиг он с успехом применял для термометров из стекла № 59III.

2) Теория термических последствий. Ховештат²⁾ (Hovestadt), опираясь на указанное Вейдманном (Weidmann) (см. стр. 158) сродство между упругими и термическими последствиями, полагает, что, вследствие сравнительно незначительной теплопроводности, стекла при нагревании термометра, наступает неравномерное нагревание и, вследствие этого, неравномерное расширение слоев. Это должно вести к натяжениям, медленное выравнивание которых проявляется как последствие. Мне кажется, что при такой трактовке механические свойства твердого тела рассматриваются слишком односторонне. Я думаю, что термические последствия, существование которых так ясно обнаруживается на термометре, являются наглядным примером того, как медленно следует температурным изменениям строение той переклажденной жидкости, которую мы называем стеклом. Термометр (без старения) после обработки на пламени паяльной лампы весьма быстро охлаждается, и положение его частичек и связь между молекулами соответствует более высокой температуре. При долгом лежании это неустойчивое состояние уничтожается невероятно медленно (вековое повышение), при искусственном же старении, напротив, оно проходит относительно быстро. Охлаждение после нагревания до измеряемой термометром температуры также бывает слишком быстро—быстрее чем ему могло бы следовать изменение структуры стекла. Структура, соответствовавшая высокой температуре, сохраняется еще некоторое время (депрессия точки нуля). Химия стекла еще только начинает разрабатываться; она пока еще не может проследить сущность изменений, вызываемых различными химическими соединениями элементов, образующих стекло. Но из опытов, производившихся в моей лаборатории, как будто бы, вытекает, что в натрово-калиевых стеклах имеют место более сложные законы равновесия и большая зависимость от температуры характера этих соединений, чем то наблюдается у чисто известковонатровых и чистых известково-калиевых стекол, как предполагал и Эккерт (Eckert) (l. c. стр. 269).

е) Устойчивость по отношению к резким колебаниям температуры (Тепловая прочность по Эккерту). Шотт (Schott) и Винкельманн³⁾ (Winkelmann) ввели понятие „Термический коэффициент сопротивления“, чтобы численно выразить весьма существенное для практики свойство стекла, именно—его сопротивляемость резким изменениям температуры. Введение такого коэффициента помогает разобраться в указанном свойстве стекла, весьма важном, в особенности, для лабораторного стекла. Бутылки, употре-

¹⁾ Thiene, l. c. стр. 41 (см. выше стр. 119). Испытание этих термометров см. Wiebe. D. Mech.-Ztg. 1912 г., 21 — далее Z. f. Instr.-Kunde 38, 97 (1918 г.).

²⁾ l. c. стр. 339.

³⁾ Ann. d. Phys u. Chem. 51, 730 (1894 г.).

⁴⁾ Для более высоких температур недавно предложен термометр из кварцевого стекла наполненный галлием. Ред. перев.

бляемые для пастеризации, кроме хороших механических свойств (высокой прочности на разрыв и сжатие), должны также мало поддаваться действию химических агентов и быть стойкими по отношению к колебаниям температуры; должны выдерживать их и стекла консервных банок. Важнее же всего высокая „термическая прочность“ для водомерных стекол, для шахтных цилиндров и для стекол газонакаливающего освещения, развитие которого в значительной мере обязано изобретению стекол с невероятно большой прочностью по отношению к резким колебаниям температуры. „Термический коэффициент сопротивления“ зависит от различных других свойств. Он тем больше,

чем больше сопротивление на разрыв P ,

чем меньше коэффициент расширения α ,

чем меньше модуль Юнга E ,

чем больше теплопроводность k ,

чем меньше теплоемкость c ,

чем меньше удельный вес s данного стекла.

Этот коэффициент можно представить в виде следующей формулы

$$F = \frac{P}{\alpha E} \sqrt{\frac{k}{s \cdot c}}$$

Что это свойство стекла действительно идет приблизительно параллельно с вычисленным по формуле коэффициентом F показывает следующая таблица. В ней дана разница температур, которую выносят стеклянные кубики, не ломаясь при внезапном охлаждении.

Тот факт, что кубик, имеющий длину ребра в 1 см., всегда выдерживает большую разницу, чем кубик с ребром в 2 см., подтверждает старую истину, что стекло с тонкими стенками менее чувствительно к изменениям температуры, чем толстое.

Таблица 41.

$1/3 F$	Разница в температуре		$1/3 F$	Разница в температуре	
	Кубик с длиной ребра 2 см.	Кубик с длиной ребра 1 см.		Кубик с длиной ребра 2 см.	Кубик с длиной ребра 1 см.
	0	0	2.51	32.0	50.5
4.10	110.5	148	2.49	66.2	98.5
4.06	—	148	2.32	77.8	88.4
3.56	95.5	—	2.14	69.8	88.5
3.45	84.7	103.5	1.96	65.8	87
3.23	78.5	103.5	1.49	—	62.7
2.79	70.9	90.5	1.17	52.8	61.9

Следует указать на то, что при нагревании стекло выдерживает гораздо большую разницу в температуре, чем при охлаждении. Винкельманн мог погружать 2-х см. кубик (из стекла, указанного в таблице последним, т. е. из наименее прочного по отношению к быстрым колебаниям температуры), имевший 15 Ц, в расплавленный цинк (480°), т. е. нагревать на 465°, при чем

кубик не лопался. Охлаждения же на $52,8^\circ$ он не выдерживал. Объяснение этого явления следующее: при нагревании наружные слои стекла как бы стягиваются внутренними более холодными слоями, которые не дают им расширяться; в результате наружные слои оказываются сжатыми. Обратная картина получается при охлаждении: в этом случае наружные слои оказываются растянутыми. Сопротивление же стекол на разрыв гораздо меньше, чем сопротивление на сжатие (см. стр. 158).

Как видно из формулы для коэффициента F , величины k , s и c влияют менее сильно, так как стоят под знаком квадратного корня. Термическая прочность обуславливается, таким образом, прежде всего сопротивлением на сжатие (стр. 158), модулем Юнга (стр. 158) и коэффициентом расширения (стр. 165).

Стекланный предмет лопается при нагревании или охлаждении, благодаря появляющимся в нем напряжениям. Напряжения при неравномерном изменении температуры будут тем больше, чем больше коэффициент расширения; разрушится при этом стекло или нет, будет зависеть от того, превзойдут ли или нет возникшие напряжения предельную величину, которую допускают упругость и прочность данного стекла. Итак, следует принять, что стекла с особенно низким коэффициентом расширения должны иметь большую прочность по отношению к резким колебаниям температуры. Этот взгляд в общем оправдывается на практике. Иенские стекла, отличающиеся необыкновенной стойкостью к внезапным колебаниям температуры, имеют чрезвычайно малый коэффициент расширения; так, для боросиликата 59^{III} $3\alpha = 0,0000177$, тогда как обыкновенные стекла имеют коэффициент $3\alpha = 0,00003—0,00004$. Для американского стекла Pyrex $3\alpha = 0,0000108$. Чисто кварцевое стекло, выдерживающее почти любую разность температур, имеет коэффициент расширения $3\alpha = 0,0000015$, ¹⁾ или менее десятой доли найденного для Иенского сплава 59^{III} ²⁾.

Государственное физико-техническое бюро (Physikalisch-technische Reichsanstalt) *) кладет коэффициент расширения в основу деления стекол для ламп на классы стойкости. Но при рассмотрении вопроса о коэффициенте термической прочности не следует, однако, односторонне увеличивать значение коэффициента расширения.

10. Оптические свойства.

а) **Преломление лучей.** Когда световой луч проникает в прозрачное тело, он претерпевает изменение своего направления, он „преломляется“. На рис. 59 изображен световой луч LO , входящий в стеклянную пластинку в точке O . Угол α , который он образует с восстановленным из точки падения O перпендикуляром ON к плоскости раздела двух сред, мы называем „углом

¹⁾ Палочка, длиной в метр, из кварцевого стекла расширяется при нагревании от 0° до 1000° на $1,2$ мм., из боросиликата 59^{III} на 6 мм., из обыкновенного стекла на $10—13$ мм.

²⁾ Состав Иенского стекла 59^{III} дан на стр. 171, табл. 37, состав стекла Pyrex следующий: $80,5 \text{ SiO}_2$, $11,8 \text{ B}_2\text{O}_3$, $4,5 \text{ Na}_2\text{O}$, $2 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $0,7 \text{ As}_2\text{O}_3$, $0,3 \text{ FeO}$.

*) Учреждение, аналогичное нашей Палате Мер и Весов Ред. перев.

падения". Преломленный луч OO' приближается к перпендикуляр; новый угол β , „угол преломления“ меньше чем α . Для каждого определенного сорта стекла получается отклонение вполне закономерное, определяемое при помощи соотношения:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n.$$

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления остается для данного стекла всегда одинаковым, каково бы ни было направление падающего луча. Таким образом, дробь

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n$$

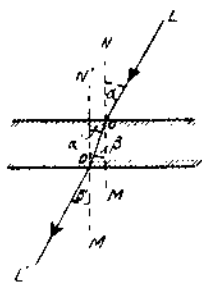


Рис. 59.

вполне характеризует преломляющую способность стекла. Величина n называется „показателем преломления“. Большей частью показатель преломления дается для светового луча определенного цвета, именно для лучей желтого света, испускаемого парами натрия. Этот показатель мы будем коротко обозначать через N_D .

Если мы имеем дело с плоскопараллельной пластинкой, то легко видеть, что угол, образуемый лучем OO' со второй поверхностью, будет равен тому, который он образует с первой. Благодаря этому, вышедший из плоскопараллельной пластинки луч окажется параллельным падающему. Дело обстоит иначе в том случае, когда пограничные плоскости не параллельны между собой, т.е. когда имеется призма. В этом случае вышедшие лучи уже не будут параллельны падающим, а будут отклонены на некоторый угол, как это видно на рис. 60.

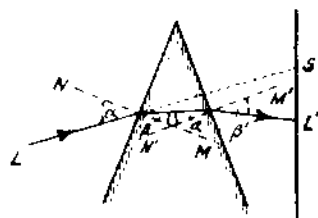


Рис. 60.

Световой луч LO , распространяясь в воздухе, достиг бы экрана в точке S , но поставленная на пути призма его отклонила, и он попадает на экран в точке L' . Это отклонение светового луча, происходящее благодаря преломлению на пограничных поверхностях, является тем фактором, который лежит в основе устройства всех оптических приборов, как-то: луп, микроскопов, подзорных труб и т. д. Поэтому, для оптики показатель преломления имеет существенное значение. Даже и для стекла, идущего на украшения, так называемого хрусталя, величина преломления тоже играет существенную роль. Бесцветное прозрачное тело выделяется тем резче, чем выше его светопреломление. Чем сильнее оно преломляет световые лучи, тем резче игра света, который отражается и переломляется у его поверхностей и проходит внутри него, и тем ярче рисуется его изображение в человеческом глазу. Самым ярким примером служат драгоценные камни, особенно бриллиант, для которого $N_D = 2,417$. Свинцовый хрусталь приближается к этому преломлению, но даже для самого тяжелого флинтгласа $N_D = 1,963$, т. е. много ниже чем для алмаза.

Установление зависимости величины показателя преломления стекла от его химического состава с успехом было предпринято Цшиммером¹⁾ (Zschimmer) на основании многочисленных плавок Иенского стекольного завода. Он нашел следующие закономерности:

Средний показатель преломления аморфной борной кислоты ($N_D = 1,462$), плавленного кварца ($N_D = 1,4585$) или щелочного силиката повышается при растворении окислов металла.

Повышение преломления возрастает — для эквивалентного количества — с возрастающим молекулярным весом растворенных окислов. Таким образом, окись цинка (молекул. вес 81,4) повышает показатель преломления больше, чем окись натрия (молекул. вес 62,1), а окись бария (молекул. вес 153,4) больше, чем окись цинка; сильнее же всего повышает, конечно, окись свинца, как обладающая из всех окислов, употребляющихся в стекольном деле, наибольшим молекулярным весом (222,9). — Так, например, показатель преломления стекловидной борной кислоты (B_2O_3) (1,462), от прибавления 40 частей барита (BaO) на 100 частей борной кислоты, повышается на 0,114

от эквивалентного количества окиси лития (Li_2O)	на 0,077
„ „ „ окиси цинка (ZnO)	на 0,093
„ „ „ окиси свинца (PbO)	на 0,248.

Повышение же преломления света происходит не параллельно концентрации прибавляемого окисла. Для легких окислов Li_2O , Na_2O , ZnO преломление света возрастает слабее, а для тяжелых BaO , PbO сильнее, чем этого следовало бы ожидать при прямой пропорциональности.

Особо стоит действие борной кислоты в щелочно-силикатных стеклах. Сперва, при небольшом прибавлении, она вызывает повышение преломления света, но вскоре достигается некоторый максимум, после чего, при дальнейшем прибавлении, показатель преломления понижается, и это понижение идет под конец столь сильно, что полученный боросиликат имеет меньшее преломление, чем первоначальный силикат. Это своеобразное действие Цшиммер объясняет различным преломлением, которое, по всей вероятности, имеет связанная и свободная борная кислота. При небольшом прибавлении сказывается все увеличивающееся количество более высокой по показателю преломления связанной борной кислоты, а затем, после перехода через максимум, добавляемая борная кислота остается в свободном состоянии и, поэтому, обладает значительно меньшим показателем преломления. Это является весьма важным обстоятельством, т. к. оно дало впервые ясное указание на изменяющиеся соотношения при соединении составных частей в стекле и существование определенного равновесия между ними. Этим было также указано, какими путями следует идти для того, чтобы лучше исследовать химию стекла (ср. сказанное на стр. 124—130).

Недавно Педдль²⁾ (Peddle) опубликовал обширную работу о двух сериях опытов по определению зависимости преломления от со-

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 631 (1905 г.).

²⁾ Trans. Opt. Soc. 23, 115 (1921 г.).

става. В первом случае он сплавлял стекла типа 20 мол. Na_2O . x мол. RO . 100 SiO_2 , где под RO подразумеваются окислы MgO , ZnO , CaO , SrO , BaO , PbO , вводившиеся в сплав в количествах $x = 5-30$ мол. В совершенном согласии с результатами Цшиммера наблюдалось, что прирост преломления, вызываемый одинаковым количеством грамм-молекул изучавшихся окислов, возрастает соответственно порядку их молекулярного веса. При возрастающем количестве одного и того же окисла, прирост показателя преломления приблизительно пропорционален прибавленному количеству. При большем прибавлении более тяжелых окислов увеличение преломления немного отстает от прямой пропорциональности. Во второй серии опытов Педдль заменяет в стекле состава: 30% Na_2O . 70% SiO_2 часть (5—20%) Na_2O окислами RO в равном по весу количестве. В этом случае вводились следующие окислы RO : MgO , ZnO , BaO , PbO , SrO , CaO . Все они повышают преломление в сравнении с Na_2O ; MgO слабее всех, CaO сильнее всех, PbO отодвигается с первого на третье место. Возрастающие количества одного и того же окисла повышают показатель преломления приблизительно пропорционально введенному количеству. Такой же характер изменений остается и при замене Na_2O через K_2O . Введение в стекло K_2O вместо Na_2O уменьшает преломление.

Как указано, преломление света имеет практическое значение не только для оптического стекла. Уже давно известно, что окись свинца придает стеклу сильный блеск. Когда этому придается большое значение, как, напр., в хрустале, содержание свинца делают настолько высоким, насколько это позволяют другие свойства, в особенности твердость. Английский хрусталь, раньше пользовавшийся особой известностью, по составу соответствует довольно точно формуле 6SiO_2 . K_2O . PbO или 53,4% SiO_2 , 13,8% K_2O , 32% PbO . В тех случаях, когда желают добиться увеличенного преломления лучей, в содержании свинца идут еще дальше. Страссер (Strasser) употреблял для имитации драгоценных камней стекла следующего состава: 38,2% SiO_2 , 7,8 K_2O , 53 PbO , называемые по имени своего изобретателя „страссами“. Преломляемость лучей в этом стекле действительно очень высока, но твердость настолько незначительна, что поверхность его при употреблении быстро тускнеет.

Как мы видели, высокую преломляемость придает стеклу, кроме свинца, также и барий. Интересно отметить, что еще в 1872 г. Бенрат (Benrath) указывал на то, что сплавленное с барием стекло отличается особым блеском. Выработанные им шихты, имели следующие составы:

58 SiO_2	12 Na_2O	27 BaO	3 Al_2O_3
58 „	8 „	32 „	2 „
58 „	11 K_2O	29 „	2 „

Это предложение применять барий тогда пало на неблагоприятную почву. Спустя, однако, много лет в Бельгии уже в 1882 г., после указаний Драле, индустрия сумела использовать ценные свойства бария для прессованных стекол, а также для полухрусталя. Окись бария употребляется в качестве материала для выплавки стекла, главным образом, в Америке, где так же часто применяется и барная кислота, которая тоже повышает преломление света.

б) **Дисперсия, ахроматические линзы.** Когда мы говорили о преломлении света, то предполагали, что световой луч однороден. Однако белый луч состоит, как мы знаем, из многих цветных лучей, различающихся своей преломляемостью. Световой луч, проходящий сквозь стеклянную призму, не только отклоняется ею, но и разлагается на отдельные цвета, и там, где преломленные лучи достигают экрана, образуется цветная полоска света (рис. 61), в которой цвета меняются от одного конца к другому, следуя цветам радуги: красный, оранжевый, желтый, зеленый, синий, индиго, фиолетовый—другими словами получается так наз. „спектр“.

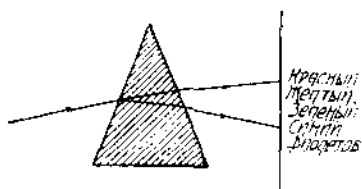


Рис. 61.

Сравнительно в очень редких случаях в оптике прибегают к разложению света на составные цвета, чаще же стремятся получить только отклонение белого света без рассеяния. Что это возможно, показывает нижеследующее соображение. Стекла при одинаковой преломляемости не дают равного рассеяния цветов. Так, флинтгласовая призма с тем же призматическим углом дает гораздо более растянутый, приблизительно вдвое больший, спектр, чем кронгласовая, но отклонение лучей далеко не вдвое большее. Таким образом, призма из флинта, призматический угол которой равен $\frac{1}{2}$ угла призмы из кронгласа, дает спектр такой же длины, как и эта последняя, но вызывает при этом гораздо меньшее отклонение. Если мы соединим с призмой из кронгласа К (рис. 62) призму из флинтгласа F с преломляющим углом, равным половине угла призмы из кронгласа таким образом, чтобы преломляющие углы их были направлены в противоположные стороны, то флинтгласовая

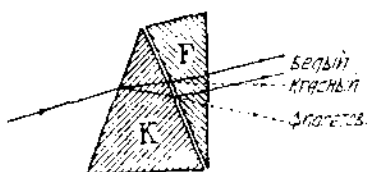


Рис. 62.

призма компенсирует то рассеяние лучей, которое создает призма из кронгласа, и лучи разных цветов пойдут по одному направлению, которое, однако, не будет параллельно направлению падающих лучей. Таким образом, свет будет отклонен, но не разложен на основные цвета. В этом заключается причина необходимости применять в оптике стекла различных свойств (кроны и флинты), т. е. только в этом случае можно получить неокрашенные (ахроматические) изображения.

Всякая линза из простого стекла дает изображение с цветной каймой. Для того, чтобы уничтожить эти цветные края, всякая собирательная линза строится из собирательной линзы К (рис. 63) из кронгласа и из рассеивающей линзы F из флинтгласа. Такие линзы называются „ахроматическими линзами“. Кронглас первоначально был ничто иное, как хорошее твердое листовое стекло. Свое название он получил от английского слова Crown (краун), что значит корона. Такую коронобразную форму принимает круглое (лунное) оконное стекло в одной из стадий своей выработки, применявшейся раньше преимущественно у англичан. Флинтглас содержал некоторое количество окиси свинца, и прежде производился из кремня (Flint). Впрочем, при помощи употребля-



Рис. 63.

шихся до Шотта сортов стекла не удавалось получать полной ахроматизации. Ход изменения показателя преломления у стекол двух родов, вообще говоря, бывает не одинаковым в разных частях спектра, так напр., если величины рассеяния, которое претерпевает красный участок спектра в конглассе и флинтгласе, относятся приблизительно как 10:17, то для синего цвета это отношение может быть 10:20 или 10:22. В виду этого, с помощью обыкновенных кроны и флинта не удастся полностью уничтожить рассеяние света по всему спектру, и ахроматическая линза, составленная из этих стекол, не будет давать вполне бесцветное изображение: будет оставаться, как говорят, еще „вторичный спектр“. Для устранения этого необходимо было найти сорта стекол, которые бы вполне совпадали по ходу дисперсии, или же прибегнуть к применению большего числа сортов стекла с различными оптическими свойствами. Это привело к необходимости искать кроны с сильным преломлением и незначительной дисперсией и флинты с относительно ничтожным преломлением и большой дисперсией и, вообще, достигнуть всестороннего разнообразия во взаимоотношениях между преломлением и дисперсией.

Подобные стекла, имевшие существенное значение для успехов оптики и зависящих от нее наук, удалось найти Шотту после долговременной совместной работы с иенским профессором Аббе (Abbe). Из сотен пробных шихт получились стекла, отвечающие всем требованиям. Для достижения результатов, в качестве вспомогательных средств, оказались пригодными некоторые мало применявшиеся ранее окислы: борный ангидрид, фосфорный ангидрид, мышьяковый ангидрид, окиси бария и цинка.

Борный ангидрид оказался очень удобным тем, что, стягивая синюю и фиолетовую часть спектра, позволяет сблизить ход дисперсии у флинта и кроны.

Фосфорная кислота и барий дали возможность изготовить сильно преломляющий крон с относительно малой дисперсией.

По предложению Аббе, для характеристики стекол преломление измеряется для определенных линий спектра в следующем порядке:

Линия	A'	C	D	F	G'
Длина волн μ	0,7677 *)	0,6563	0,5893	0,4862 **)	0,4341
Цвет	красный (середина двойной линии калия)	оранжевый (водородная линия H_2)	желтый (середина двойной ли- нии натрия)	голубой (водородная линия H_3)	синий (водородная линия H_4)

„Средним показателем преломления“ считается показатель преломления для желтой линии натрия D и обозначается N_D . Средней дисперсией считается разница показателей преломления для линий спектра F и C и обозначается $N_F - N_C$. „Относительной дисперсией“, выражающей рассеивающую способность данного стекла, назы-

*) Правильно: 0,7685. Ред. перев.

**) „ 0,4861. „

вается средняя дисперсия, деленная на среднее преломление, уменьшенное на единицу, стало быть, выражение:

$$\frac{N_F - N_C}{N_D - 1}$$

Вместо „относительной дисперсии“ употребляется ее обратное значение, обозначаемое буквой ν . Таким образом:

$$\nu = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}$$

Кроны имеют малую дисперсию, флинт — большую. Так как ν есть обратное значение, то ν для кроны имеет большее, для флинта меньшее значение. В нижеприведенной таблице 42 приведены данные для некоторых стекол Шотта; из них видно, как сильно меняются N_D и ν в зависимости от состава. Педдль, вводя 5—20 весов. % RO , вместо Na_2O в стекле $20 \text{Na}_2\text{O} \cdot 70 \text{SiO}_2$, наблюдал, что „средняя дисперсия“ изменяется в следующем порядке: MgO , BaO , SrO , ZnO , CaO , PbO , при чем $N_F - N_C$ уменьшается больше всего при введении вместо Na_2O MgO , меньше при BaO , еще меньше при SrO ; при введении ZnO , CaO и PbO она увеличивается все более и более по мере перехода к следующему члену ряда.

Т а б л и ц а 42.

Фабрич. номер Шотта.	Обозначение	С о с т а в.	Показатель преломления.	Средняя дисперс.	$\nu = \frac{N_D - 1}{N_F - N_C}$
			N_D	$N_F - N_C$	
527	Легкий баритовый флинт.	$51,7 \text{SiO}_2$, 7ZnO , 10PbO , $0,3 \text{As}_2\text{O}_3$, 20BaO , $1,5 \text{Na}_2\text{O}$, $9,5 \text{K}_2\text{O}$	1,5718	0,001133	50,4
S 7	Боратфлинт.	$56 \text{B}_2\text{O}_3$, 32PbO , $12 \text{Al}_2\text{O}_3$	1,6086	0,01375	44,3
151	Легкий силикатфлинт.	$54,3 \text{SiO}_2$, $1,5 \text{B}_2\text{O}_3$, 33PbO , $0,2 \text{As}_2\text{O}_3$, $3 \text{Na}_2\text{O}$, $8 \text{K}_2\text{O}$	1,5710	0,01327	43,0
165	Тяжелый силикатфлинт.	$28,4 \text{SiO}_2$, 69PbO , $0,1 \text{As}_2\text{O}_3$, $2,5 \text{K}_2\text{O}$	1,7541	0,02743	27,5
S 57	Самый тяжелый силикатфлинт.	20SiO_2 , 80PbO , $0,1 \text{As}_2\text{O}_3$	1,9626	0,04862	19,7
225	Легкий фосфаткрон.	$70 \text{P}_2\text{O}_5$, $3 \text{B}_2\text{O}_3$, $0,5 \text{As}_2\text{O}_3$, $10 \text{Al}_2\text{O}_3$, 4MgO , $12 \text{K}_2\text{O}$	1,5159	0,00737	70,0
S 40	Средний фосфаткрон.	$59 \text{P}_2\text{O}_5$, $3 \text{B}_2\text{O}_3$, $1,5 \text{As}_2\text{O}_3$, $8 \text{Al}_2\text{O}_3$, 28BaO	1,5590	0,00835	66,9

с) Поглощение и отражение. Свет, при прохождении через стеклянный предмет, всегда несколько поглощается стеклом, хотя бы это было самое чистое и самое прозрачное стекло, какое только можно изготовить. Часть светового потока, достигающего наружной поверхности стеклянной пластинки, отбрасывается ею назад — „отражается“. Подобным же образом, при выходе из пластинки еще некоторая часть света отражается второй поверхностью.

Но и та часть света, которая проникает внутрь стекла, при прохождении сквозь стекло несколько ослабляется, или теряет часть своей „интенсивности“. Стекло „поглощает“ часть проходящего через него света. Ясно, что потеря света при прохождении через стеклянный предмет будет зависеть от свойств стекла, от толщины его слоя и от углов падения на пограничные поверхности. Прозрачность стекла является одним из самых важных его свойств, поэтому, в большинстве случаев, необходимо стремиться к возможно полному, устранению понижения прозрачности стекла вследствие поглощения им света.

В нижеприводимой таблице 43, приведена прозрачность некоторых сортов технических стекол, определенных Видштремом (Vidström) и Бломквистом¹⁾ (Blomquist) в процентах первоначальной силы света. При этом следует отметить, что зеркальное стекло, несмотря на значительную толщину (8 мм.), имеет такую же прозрачность, как и обыкновенное оконное, которое наполовину тоньше его. Кафедральное стекло также очень хорошо пропускает свет. В стеклах с проволоочной сеткой задерживается очень много света. Можно было бы думать, что в рубчатом стекле прозрачность не велика, но результаты плохо поддаются сравнению, т. к. при прохождении через это стекло свет рассеивается и производит „диффузное“ освещение. Вследствие этого, часть проникающего через стекло света не падает на ограниченную поверхность измерительного прибора, однако эта часть света все же попадает в освещаемое пространство.

Т а б л и ц а 43.

Сорт стекла.	Толщина стекла в мм.	Прозрачность в % первоначальной силы света.
Неполированное зеркальное стекло	7,5—8	87
Белое кафедральное стекло	3—3,7	90
Двойное стекло А, В и С	3—4,4	87
Полуторное А, В и С	2,5—3,4	89
Ординарное А, В и С	1,5—2,2	90
Простое стекло	5,2	87
„Песчаное“ простое стекло	5	81
„ „ „	13,5	75
Диагонально-рубчатое простое стекло	5,6—5,9	(67)
Параллельно-рубчатое стекло	5,6—6	(63—76)
Узорчатое стекло различных рисунков	30—6	(56—75)
Стекло с проволоочной сеткой (ячейки проволоочной сетки 3 мм ²).	5,3	56
„ „ „ „ „ „ 6 мм ²).	8	57
„ „ „ „ „ „ 6 7 мм ²).	6,2—7,4	66
Стекло с шестиугольными ячейками сетки 17—20 мм ²	6,6—7,8	76
„ „ „ „ 17—20 мм ²	10,8	66

¹⁾ Sprechsaal, 41, 365 (1908 г.)--Подобный же обзор можно найти напр. у Нуссбаума. Nussbaum, Leitfaden der Hygiene стр. 99. (München und Berlin, Oldenburg, 1902 г.).

д) Диффузное отражение. Непрозрачные стекла. Процесс, происходящий на поверхности стекла—отражение—может повторяться тысячи раз внутри стекла, если в последнем заключено много частиц, обладающих различными оптическими свойствами. Эти тела могут быть совершенно прозрачны, но все же на каждой поверхности частицы будет происходить отражение, и, благодаря этому, свет будет беспорядочно разбрасываться в различных направлениях.

Такое „диффузное“ отражение наблюдается уже и на поверхности стекла, каким-либо способом сделанной шероховатой, напр., шлифовкой, струей песка, травлением и т. п. (см. стр. 153).

Пучек световых лучей, попадающий в наполненное непрозрачными частицами стекло, будет претерпевать в нем рассеяние и, в конце концов, выйдет из него во всевозможных направлениях. Такое стекло мутно, не прозрачно, оно только просвечивает. Примерами таких стекол могут служить: алебастровое, молочное, костяное и т. д.

Следует различать три вида помутнения.

1. Стекла содержат составные части, которые не растворяются в изготовленном стекле и сохраняются в мелко раздробленном виде. Так действует окись олова SnO_2 . Правда, она немного растворяется: при достаточной температуре и при продолжительном нагревании можно изготовить прозрачное стекло с большим количеством окиси олова, но при обычных методах работы растворяется только незначительная часть его, главное же количество остается нерастворенным и ведет к помутнению. Подобным же образом действуют окиси циркона¹⁾ и титана²⁾.

2. Во-вторых, помутнение может получиться в результате расстекловывания³⁾. Это происходит у алебастровых стекол и у таких, где имеется примесь фтористых соединений, криолита или плавикового шпата, кремнефтористого натрия, полевого шпата, каолина и т. д. Для производства алебастровых стекол применяется стекло, очень богатое содержанием кремния и очень бедное известью. По данным Чейшнера (Tschuschner)⁴⁾ употребительны следующие составы.

	I	II	III
Кремнезем	80,9	79,5	82,3
Окись натрия	—		5,6
Окись калия	17,6	16,9	5,7
Известь	0,7	2,8	3,3
Окись свинца		1,0	
Глинозем	0,8		3,2

Такие богатые кремнеземом стекла легко мутнеют вследствие расстекловывания. При изготовлении алебастровых стекол для того, чтобы создать более благоприятные условия для выделения кристаллов, вводят в расплавленную массу холодное измельченное, содержащее большое количество кристаллических зародышей стекло такого же состава. Это

¹⁾ Герм. пат. 189364.

²⁾ Герм. пат. 115016, 118708, затем Glässner. Chem. Ind. 1902 г. 186.

³⁾ См. стр. 57 и 60.

⁴⁾ Tschuschner, Glassfabrikation, стр. 546.

необходимо делать при возможно низкой температуре, чтобы иметь наиболее благоприятные условия для роста присутствующих зародышей кристаллов¹⁾.

В стеклах мутных от фтористых соединений помутнение происходит из-за выпадения кристаллов фтористых соединений; химические свойства их еще не выяснены²⁾. Из приведенных на стр. 59 анализов грубо расстекловывшегося фтористого стекла можно заключить, что здесь дело идет о смешанных кристаллах, совпадающих по составу со стеклом.

3. Третий вид помутнения вызывается мелкими капельками застывших стекол. При высокой температуре составные части стекла взаимно растворяют друг друга. При охлаждении может наступить не полная растворимость. Если к тому времени стекло еще жидко, то происходит разделение его на два слоя, подобно отделению масла от воды. Если вязкость расплавленного стекла очень велика, а разница в удельном весе мала, то выделяющиеся при переходе границы полной растворимости мелкие капельки стекла не могут более соединяться и, оставаясь в вязкой массе стекла, образуют „эмульсию“, на подобие эмульсии из мелких капелек жира, плавающих в воде. В этом эмульсионном виде стекло затвердевает. Гюртлер (Gürtler)³⁾ подробно изучил это явление на стеклах, содержащих окислы металлов и борную кислоту, в особенности окись свинца и борную кислоту.

Таким же способом получается помутнение у стекол, содержащих фосфорно-кальциевую соль, так называемое „костяное стекло“. Под микроскопом можно различить многочисленные прозрачные шарики, заключенные в основной стеклянной массе (см. рис. 64).

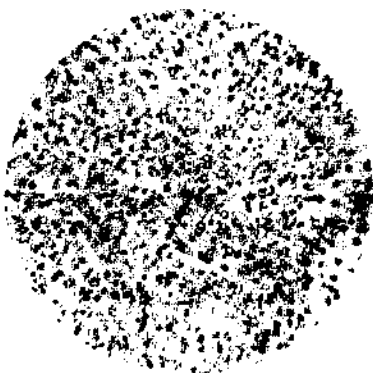


Рис. 64. Микро-фотография молочного стекла.

Необходимо указать еще на одно обстоятельство: часто, особенно от стекол для осветительной аппаратуры, требуется, главным образом, сильное рассеяние световых лучей, т. е. желательно получить „диффузное освещение“. В этом случае, несмотря на помутнение, через стекло должно проникать возможно больше света. Разумеется, это будет достигнуто тем совершеннее, чем меньше света будут поглощать заключенные в стекле капельки и кристаллы. Помутневшие от фосфорнокислого кальция, примененного в чистом виде, от костяной золы или гуано стекла отвечают этому условию. С другой стороны, для получения облицовочной глазури и эмали, необходимо употреблять средства, которые бы сильно отражали и пропускали возможно меньше света уже при ничтожной толщине. Этого можно достигнуть, главным образом, при помощи окиси олова, играющей, поэтому, в данной области большую роль. Действие фтористых соединений среднее между действиями

¹⁾ Стр. 28, 42, 55 и 57; об алебастровых стеклах см. также Sprechsaal 1895 г. и 1893 г., стр. 66 и 780.

²⁾ См. об этом Dingl. Journ. 113, 221. Schott, Sprechsaal 1885 г., 386. Weinreb, Dingl. Journ. 256, 361. Zsigmondy, Dingl. J. 271, 36 (1889 г.). J. n. w. a. l. d., Diss. Berlin. Shaw, Trans. Am. Cer. Soc. 16, 577 (1914 г.); Sprechsaal, 52, 53 (1919 г.).

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie. 40, 225 (1904 г.)—кроме того см. стр. 28 этой книги.

окиси олова и фосфорнокисл. кальция, поэтому их можно применять в качестве замены окиси олова. В производстве эмали все же невозможно достичь желаемого полного „покрывания“ при помощи одних только фтористых соединений. Стекло, помутневшее от содержания цветных кристаллических блесток, видимых невооруженным глазом, называется „авентуринном“. Известен преимущественно медный авентурин (см. стр. 197) и хромовый авентурин.

е) **Избирательное поглощение света в видимой части спектра. Окрашенные стекла и „дополнительное обесцвечивание“.** Мы видели, что даже чистые стекла поглощают часть света. Различные части спектра поглощались бы равномерно только в идеально бесцветном стекле. Если мы поставим красное стекло на пути светового луча, разложенного призмой на свои составные части, то мы увидим на экране только короткую красную полосу вместо полного спектра. Остальные цвета потушены, поглощены. Итак, мы видим, что красный цвет взятого нами куска стекла происходит от того, что стекло пропускает только красные лучи света, поглощая все остальные. Стекло, обычно, пропускает не только один цвет; при этом некоторые цвета могут быть сильнее поглощены, другие слабее. Цвет стекла тогда является смешанным, образованным из лучей, оставшихся после частичного поглощения белого света. Отсюда следует, что для полной характеристики цвета стекла достаточно знать прозрачность его для основных цветов спектра. Такого рода окраску вызывают:

1. Окислы, силикаты, бораты и т. д.
2. Элементы, напр., золото.
3. Сульфиды.

Этот род окрашивания, т. е. получение окраски за счет избирательного поглощения, зависит, главным образом, от природы и количества красящих веществ; однако их действие не всегда одинаково, а изменяется в зависимости от состава стекла, в котором растворены окислы. Это явление может иметь две причины. В-первых, основная масса стекла сама не обладает совершенно равномерным поглощением по всему спектру, и это влияет на спектр поглощения окрашенного стекла. Во-вторых, в сильной степени окраска будет зависеть от того, в каком сочетании будет находиться введенное в стекло красящее вещество. Под этим не следует подразумевать только различные степени окисления элемента. Один и тот же окисел в различных стеклах соединяется различным образом. Мы находим здесь параллели с окраской водных растворов. Концентрированный раствор хлорной меди, если его диссоциация понижена прибавлением избыточной соляной кислоты, желто-зеленого цвета; этот цвет приписывается не диссоциированной хлорной меди. Разбавленный раствор имеет небесно-голубой цвет медных ионов, известный всем по водным растворам медного купороса. Если растворить окись меди в аммиаке, то получится темно-синий раствор комплексного иона медноаммиачной соли. Сходные окраски наблюдаются в стеклах. Бедные щелочами известково-натровые стекла окрашиваются окисью меди в зеленый цвет, богатые щелочами калиевые стекла в темно-синий, в точно

такой же тон, как и медноаммиачная соль. Не известно ни одного факта, который бы позволял принять, что в стекле образуется какой-либо, соответствующий медноаммиачному, комплекс, напр., какое-либо меднощелочное соединение. Однако, из известных нам фактов все же можно заключить, что характер соединений окрашивающих окислов, связанный с составом основной массы плавки, влияет существенным образом на цвет получающегося стекла. Систематические опыты по изучению поглощения, конечно, смогли бы внести ясность в этот вопрос. Так, напр., свинцовые стекла в общем бесцветны, однако при большом содержании свинца они становятся желтыми; это происходит, по мнению Бека ¹⁾ (Beck), потому, что тогда выделяется в значительном количестве чистая окись свинца, которой свойственен желтый цвет.

Об окрасках, в общем, следует сказать, что:

В фиолетовый цвет окрашивают:	{	Окись марганца.
		Окись марганца с небольшим количеством закиси кобальта.
		Окись никкеля с небольшим количеством закиси кобальта.
В синий цвет окрашивают:	{	Закись кобальта.
		Окись меди.
В зеленый цвет окрашивают:	{	Закись железа.
		Окись меди.
		Окись хрома.
		Окись урана.
В желтый цвет окрашивают:	{	Окись железа.
		Окись церия.
		Окись урана.
		Сера.
		Серебро.
В красный цвет окрашивают:	{	Уголь.
		Закись меди.
		Золото.
		Селен.

Что касается способов применения этих красящих веществ, то их насчитывается три ²⁾.

а) Непосредственная окраска. Красящий окисел может быть сплавлен с шихтой или с измельченным стеклом.

Для характеристики окраски стекла лучше всего определять его прозрачность (или поглощение) по отношению к отдельным цветам спектра.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie, 21, 1351 (1908 г.) — см. также стр. 126 и главу 2 „Окись свинца“.

²⁾ О производстве цветных стекол для мозаики Шварц были опубликованы обширные исследования, которые вообще могут быть ценны при составлении цветных стекол—Schwarz, Verh. d. Ver. z. Bef. des Gewerbefl. 1887 г., 90, 135 и 180.

По этому вопросу имеется много исследований ¹⁾. Мы заимствуем некоторые важные места из работы Жигмонди ²⁾ (Zsigmondy). Результаты этого исследования представлены графически на рис. 65; по оси абсцисс отложена длина волны света, по оси ординат величина поглощения, которое претерпевают различные участки спектра. Следовательно, большое повышение кривой обозначает, что исследуемое стекло поглощает в данной области спектра очень большое количество света; приближение к оси абсцисс обозначает большую прозрачность, малое поглощение. Области, в которых кривая приближается к оси абсцисс, определяют цвет стекла. Пользуясь данными работы Жигмонди, рассмотрим влияние некоторых окислов.

Кобальт. Кобальтовые стекла содержали 0,1 окиси кобальта на 100 частей неокрашенного стекла, тогда как остальные окислы употреблялись в количестве 1 или 2 частей краски на 100 стекла. Несмотря на это, кривая поглощения ³⁾ поднимается выше всех остальных. Кобальтовое стекло поглощает очень сильно, или как говорят в общепитии, „окрашивает“ очень сильно. Большая прозрачность имеется только в синей, фиолетовой и крайней красной частях спектра. Стекло, которое после окраски дало кривую Co_2 , было приготовлено из окиси натрия и окиси свинца по формуле: Na_2O , PbO , 5SiO_2 , следовательно, с 51% SiO_2 , 10/6%, Na_2O , 38% PbO .

При большой прозрачности для красного и фиолетового цвета, это стекло имеет заметный фиолетовый оттенок. Известково-калиевое стекло (K_2O , CaO , 5SiO_2), при приблизительно одинаковом поглощении в оранжевом и желтом, менее прозрачно для красного и фиолетового света, в силу чего фиолетовый тон слабее. В известково-натровом стекле (Na_2O , CaO , 5SiO_2) поглощение в красном и фиолетовом еще сильнее, так же и в стекле из окиси натрия и цинка (Na_2O , ZnO , 5SiO_2). Отсюда видно, что известково-натровое стекло с кобальтом дает чистый синий цвет, равно как и известково-калиевые стекла.

Прозрачность кобальтовых стекол для красного света позволяет легко распознавать их. Если красный предмет, рассматриваемый через синее стекло, кажется красным, то это без сомнения кобальтовое стекло.

На характере поглощения света синими кобальтовыми стеклами основано их применение в качественном химическом анализе, как светового фильтра для определения окраски пламени. Желтый свет натрия (линия D) задерживается; свет калия (красная линия около фраунгоферовой линии A и фиолетовая линия около линии h) проходит через стекло и, таким образом, может быть распознан.

Окись хрома. Исследовавшиеся стекла окрашивались 1% окиси хрома. Окраска слабее, чем окраска от окиси кобальта, хотя количество прибавленной красящей окиси в десять раз больше. Стекло, которому принадлежит кривая Cr_{12} , было натровое боро-силикатное стекло. Оно прозрачно для зеленых лучей, слабее для желтых и синих. Стекло кажется почти чисто-зеленым. В силикатных стеклах, упомянутых при рассмотрении влияния кобальта, максимум прозрачности смещается в сто-

¹⁾ Bunsen u. Roscoe, Pogg. 101, 238 (1857 г.) Vogel, Spektralanalyse. Berlin 1889 г. Eder u. Valenta, Sitzber. d. Wiener Ak. d. Wissensch. 1884 г. Henker, Abegg's Handbuch d. anorg. Chemie III, 2, стр. 385. Собр. Schaller'ом.

²⁾ Ann. d. Phys. 4, 60 (1901 г.).

³⁾ Поглощения относятся к одинаковой толщине стекла.

рону желтого цвета (на рис. 65 кривая Cr_1): стекло становится желтовато-зеленым. Большинство стекол, окрашенных окисью хрома, имеют желтоватый оттенок. Для всех стекол, окрашенных окисью хрома, характерным является поглощение лучей короткой длины волны — синих и фиолетовых, продолжающееся в область ультра-фиолетовых. Отсюда их употребление для защитных очков (стекла Euphos и Hallau). Растворимость окиси хрома в стеклах очень мала.

Окись меди окрашивает еще слабее. Здесь употреблялось 2% CuO . Стекла с окисью меди имеют очень резко выраженный минимум поглощения между зеленым и синим (при $470 m\mu$), поэтому цвет их сине-зеленый. Все же, влияние основного стекла очень велико (см. ниже стр. 194). Боро-силикатные стекла определенно желто-зеленые. Известково-калиевое стекло с большим содержанием калия — синее с чуть заметным зеленым оттенком. Полное поглощение в красном (отличие от кобальта). Красный предмет, рассматриваемый через синее стекло, окрашенное медью, кажется черным (способ для различения стекол, окрашенных медью). На этом основании применение стекол, окрашенных медью, в технике освещения („лампы дневного света“). При помощи этого стекла красные и желтые лучи ослабляются, и благодаря этому получается свет, более близкий к дневному, чем свет искусственных источников: при нем лучше различать действительную окраску материалов. В виду того, что полученный при помощи меди синий цвет слишком сильно пропускает желтые лучи, его иногда исправляют прибавлением кобальта, который очень сильно ослабляет желтый (см. выше стр. 188). Эти стекла в значительной мере пропускают действующие на фотографическую пластинку части спектра; мало или совсем не действующие — поглощаются ими. Поэтому, они рекомендуются для очков фотограмам, особенно кино-съемщикам, которые при их помощи могут наперед судить о том, как будет выглядеть снимаемый объект на фотографии.

Окись никкеля окрашивает довольно сильно; поглощение, изображаемое кривой Ni_2 , вызвано 0,25% окиси никкеля. Окраска очень изменчива и находится в зависимости от состава окрашиваемого стекла. Стекло Ni_2 , кривая поглощения которого изображена на рис. 65, есть простой силикат калия ($K_2O \cdot 3SiO_2$). Оно прозрачно в красной и фиолетовой части спектра и поэтому окрашено в красно-фиолетовый цвет. Небольшое ослабление в желтом едва выражено. В натриевых стеклах сохранена большая прозрачность в красной части, остается также незначительное просветление в желтом, в то время как фиолетовый тухнет сильнее всего. Натровые стекла посредством окиси никкеля окрашиваются в красно-коричневый цвет.

Совершенно отличны по ходу поглощения окрашенные никкелем борные стекла (желтый цвет), боро-силикатное стекло (коричневый цвет), свинцово-силикатное (см. стр. 203), которое очень сильно поглощает и хорошо прозрачно, собственно, только в крайнем красном.

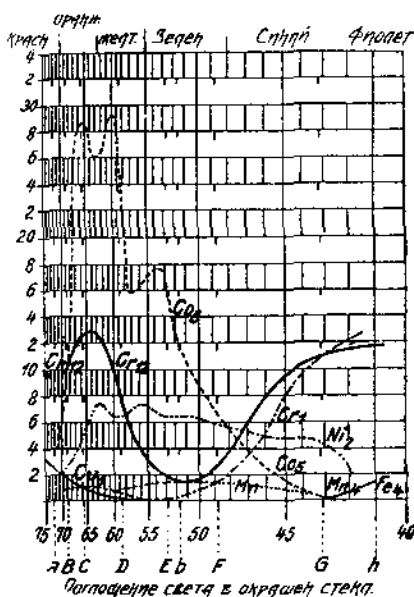


Рис. 65. Поглощение света в окрашенных стеклах.

Тон окраски никелевых стекол изменяется с толщиной слоя (отличительный признак). Почти полная прозрачность в красном и значительное поглощение в зеленом свойственно всем никелевым стеклам и существенно для применения окиси никеля в качестве средства, обесцвечивающего стекла с малым содержанием железа.

Окись марганца. При помощи этого окисла очень трудно достичь определенной окраски, так как высшие окислы—перекись марганца MnO_2 и сама окись марганца Mn_2O_3 —при сплавлении восстанавливаются и, вероятно, дают закись марганца (MnO). Это восстановление вызывается топочными газами. Оно идет до известной степени и самопроизвольно, при окислительном пламени, с выделением кислорода. При образовании марганцовых солей с более сильными кислотами (соляная кислота, серная кислота и т. д.) это явление очень обычно. Если попытаться получить соли этих кислот, соответствующих более высоким ступеням окисления марганца, то всегда происходит выделение кислорода, и получается соль закиси марганца. Сходно поведение перекиси марганца и окиси марганца и при варке стекол: всегда имеет место некоторое выделение кислорода. Жигмонди (Zsigmondy) удалось показать, что утрата кислорода в одинакового рода стеклах тем больше, чем больше в составе стекла перевес на стороне кислотных окислов по отношению к основным окислам. В стеклах сильно кислотного состава высшие окислы целиком переходят в закись марганца с отдачей всего свободного кислорода. Поэтому очень трудно определить в стекле степень окисленности марганца и достичь определенных количественных соотношений различных степеней окисления заключенного в стекле марганца.

Какой из высших окислов вызывает окраску, не выяснено. Важно, что закись марганца едва окрашена. Для техники окрашивания возникает, поэтому, затруднение в получении определенного оттенка. Неясность, свойственная окраске и обесцвечиванию посредством перекиси марганца, обоснована как раз этими отношениями. Кривая Mn_2 поглощения света на рис. 65, принадлежащая известково-калиевому стеклу $K_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2$, обнаруживает менее значительное, по сравнению с другими стеклами, поглощение при содержании марганца, соответствующем 2% Mn_2O_3 . За исключением большей прозрачности в красном и фиолетовом, поглощение распределено довольно равномерно по различным частям спектра. Сильнее всего оно в зеленом, что существенно для замаскирования окрашивания от железа. В натриевых стеклах поглощение происходит несколько иначе, что известно и из практики. Натриевые стекла окрашиваются в более красно-фиолетовый цвет, чем калиевые. Кривые натриевых стекол указывают на большую прозрачность для красного и желтого цветов. Поэтому для полного обесцвечивания натриевых стекол к перекиси марганца прибавляют немного кобальта, дающего сильное поглощение в оранжевом и желтом.

Окись железа. У железа краски еще различнее, чем у марганца, так как у него имеются особые окраски для различных степеней окисления FeO , Fe_2O_4 и Fe_3O_3 . Закись железа окрашивает в сине-зеленый, окись железа в желтый¹⁾. В условиях плавильной печи в большинстве случаев имеются оба случая, так что, смотря по обстоятельствам, окрашенное железом стекло будет зелено-синим, зеленым, желто-зеленым или желтым. Из опубликованных Жигмонди кривых поглощения видно,

¹⁾ По окраскам стекол, содержащих железо, Христианом Дралле, братом Роберта Дралле, были поставлены обширные опыты, на которые здесь следует указать: „C. Dralle, Chem.—Ztg. 24 № 103 (1900 г.)

что эти стекла прозрачны для средней части спектра, при чем максимум прозрачности может смещаться от желтого до сине-зеленого. В первом приближении кривая поглощения стекла, содержащего железо, есть зеркальное изображение кривой поглощения марганцевого стекла (смотри кривые на рис. 65). Цвет, для которого одно стекло обладает высокой прозрачностью, сильно поглощается другим, и наоборот. Если представить себе лежащими раздельно одно позади другого два стекла, одно окрашенное окисью железа, другое окисью марганца, то как раз те цвета, которые пропустит одно стекло, будут сильнее поглощаться другим и, в общем, никакой окраски не получится. Точно такой же процесс происходит тогда, когда частицы противоположно окрашенных стекол лежат рядом в одном и том же стекле. В этом обстоятельстве заключается сущность метода обесцвечивания содержащего железо стекла при помощи введения перекиси марганца. Жигмонди иллюстрировал этот процесс двумя кривыми поглощения. Кривая 1072, рис. 66, дает ход поглощения света в натриевом известково-калиевом стекле, окрашенном 2% Fe_2O_3 . Если ввести в состав этого стекла еще 1% перекиси марганца, то полученное таким образом стекло даст кривую поглощения 1075. Эта кривая не имеет определенно выраженного избирательного поглощения или избирательной прозрачности. Она имеет незначительное посветление в зелено-синей части спектра, подобно стеклам из менее чистого материала, которые точно так же, даже после обесцвечивания, часто сохраняют сине-зеленый оттенок.

Все же следует заметить, что этот способ обесцвечивания имеет тот недостаток, что сопряжен с поглощением света, так как свет, пропущенный одной составной частью, поглощается другой. Итак, в сущности, мы получаем ослабленный, уменьшенный в своей интенсивности белый свет, короче говоря, „серый“ цвет, так как часть первоначального количества света пропадает. Этот род обесцвечивания можно назвать „разностным“, и оптически несовершенным. Обесцвеченные им стекла обладают относительно малым блеском.

Впрочем, сравнительные данные показывают, как слабо окрашивает даже 2% окиси железа (кривая Fe_4 на рис. 65). Строго говоря, не бывает свободных от железа сырых материалов. Поэтому, для выработки бесцветных стекол весьма благоприятно то обстоятельство, что окрашивающая сила окислов железа так незначительна. С другой стороны, можно с успехом воспользоваться широко распространенным сырьем, содержащим относительно большое количество железа и получать из него стекло красивого зеленого цвета для обыкновенных бутылок, а отсюда, посредством комбинаций железа с марганцем, и стекла других цветов. Обзор красок, которые можно получить этим путем, дал Мюллер ¹⁾ (Müller), и результаты его работы приведены в следующей ниже таблице:

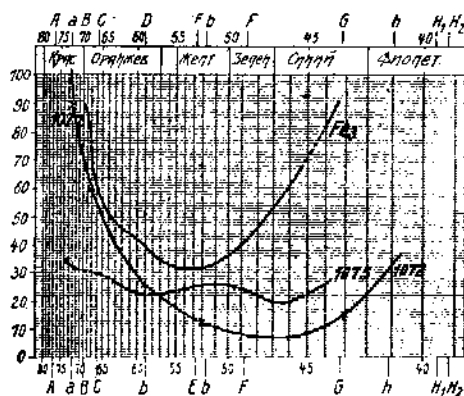


Рис. 66.

¹⁾ Sprechaal 1880 г., 212.

Т а б л и ц а 44.

Содержание в %		Ц в е т	
Оксид же- леза	Оксид марганца	Сваренные в горшке	Сваренные в ванной печи
0,75	3,50	светло-желтый	зелено-желтый
1	2	желто-зеленый	ярко-зеленый (бутылки для мозельвейна)
2	2	зелено-желтый (бутылки для бордо)	почти совершенно зеленый
2	4	яркий золотисто-желтый (бутылки для мадеры)	желто-зеленый
2,25	6,5	светло-коричневый (Нирштейновские бутылки)	светлый, но не яркий
1	7—8	темный оранжево-коричневый (тем- ные бутылки для рейнвейна)	грязноватый, светлый

Очевидно, что здесь сказывается действие газов пламени на окись железа и на окись марганца. Этому следует приписать и наблюдение Мюллера, что в ванной печи получают менее яркие цвета. Но это не всегда правильно. По опытам Роберта Дралле, при правильном употреблении красящей окиси и соответствующем режиме топки, в ванной печи легче и надежнее выплавить яркое красноватое стекло, чем в горшковой печи.

Редкие земли. Спектры поглощения редких земель отличаются тем, что они не дают резких линий, а скорее, более или менее, широкие размытые полосы. Вейдерт ¹⁾ (Weidert) исследовал спектры поглощения ряда стекол оптического завода Зендлингера, содержащих дицим, и сравнивал их со спектрами чистых азотнокислых солей неодима, празеодима и самария, которые являются главными составными частями обычного технического дицима. Кроме того, он сравнивал их со спектром чистого неодимового стекла. Линии в стеклах шире, менее резки, их положение смещено. Влияние основной массы стекла очень велико. Борная кислота очень сильно уменьшает резкость, точно так же, повидимому, и известь. Везде в спектре преобладают линии неодима, в то время как линии празеодима и самария сильно ослаблены. Были также исследованы 2 дицимовых стекла иного происхождения (одно свинцовое стекло из Мантуа [Mantua] M 3130, а другое натриевое боросиликатное стекло Шотта F 3728). Оба стекла дают для дицима ослабленный спектр поглощения и таким образом подтверждают результаты, полученные при изучении зендлингерских стекол.

Влияние состава основной массы стекла на поглощение света исследовано более подробно Федотьевым ²⁾. На основании своего исследования он заключает, что в силикатном стекле с одинаковым красящим RO при замене в щелочной части стекла одного металла другим с большим атомным весом, следовательно, с переходом от Li к Na, а от него к K, цвет меняется в направлении от красного к фиолетовому концу спектра, что видно из нижеследующей таблицы:

¹⁾ Z. f. wissenschaftl. Photographie 21, 254 (1922 г.).

²⁾ Z. f. anorg. Chem. 134, 87 (1924 г.).

Т а б л и ц а 45.

Красящий окисел	FeO (Fe ₂ O ₃) (20%)	CoO (0,1 %)	NiO (0,3 %)	Mn ₂ O ₃ (0,5%)	CuO (1%)
С т е к л о	О к р а с к а				
Li ₂ O . PbO . 5 SiO ₂	зеленовато-желтый	зеленовато-синий	желтый	желтый	синевато-зеленый
Na ₂ O . PbO . 5 SiO ₂	желто-зеленый	голубой	красно-фиолетовый	красно-фиолетовый	зеленовато-небесно-голубой
K ₂ O . PbO . 5 SiO ₂	чисто-зеленый	темно-синий	сине-фиолетовый	фиолетовый	зеленовато-синий

Воспроизведенные на рис. 67 фотографии спектра поглощения 3-х кобальтовых стекол, из коих каждое заснято при трех различных экспозициях (изменение расстояния от источника света и продолжительности освещения), убедительно доказывают, что максимум прозрачности и расширяющаяся с увеличением освещения область относительной прозрачности переходит из области длинных в область коротких волн спектра.

Закономерности, которые получаются при замене окислов щелочно-земельных металлов при неизменном количестве щелочного металла, не так ясны. Однако Федотьев полагает, что и здесь имеют место подобные же соотношения между атомным весом и спектром поглощения окрашенных стекол. В качестве примера он дает следующее сопоставление:

	CoO	NiO	CuO
Na ₂ O . CaO . 5 SiO ₂	небесно-голубой	красно-фиолетовый	синий
Na ₂ O . SrO . 5 SiO ₂	синий	интенсивно-фиолетовый	синий

Он пытался доказать подобные же смещения окраски в сторону фиолетовой части спектра и в том случае, когда основной состав стекла не меняется, а меняется, и притом в пределах одной атомной группы (напр., Fe, Co, Ni), красящий окисел (сравн. натриевое и калиевое стекла в вышеприведенной таблице; для Li предположение не подтверждается). Федотьев сам указывает на то, что его опыты не во всех частях достаточно полны (главным образом в отношении проведения плавок), а потому не могут достаточно обосновать выдвинутые правила

В) Второй род окраски, это—окрашивание коллоидными растворами золота и др. элементов. Сюда относятся: золотой рубин, медный рубин, селеновый рубин, желтое серное стекло и желтое серебряное стекло. Этот род окраски лучше всего изучен на золотом рубине, особенно, в северо-восточной Жигмонди. Для того, чтобы понять результаты этого исследования, мы должны вернуться к составленному нами ранее представлению о сущности раствора (стр. 8). Мы указывали, что раствор всегда однороден: растворяемое и растворяющее вещества взаимно проникают друг в друга вплоть до молекул. Противоположностью раствору являются механические смеси, к которым сле-

дует отнести суспензии твердых тел в жидкостях, как, напр., муть мелкого песка в воде. Песчинки, взвешенные в воде, под действием силы тяжести осаждаются с течением времени; их можно также удалить, профильтровав жидкость, и тогда твердые частицы останутся на фильтре. Между собственно растворами, которые не могут быть разложены таким способом на свои составные части, и суспензиями находятся коллоидные растворы ¹⁾,

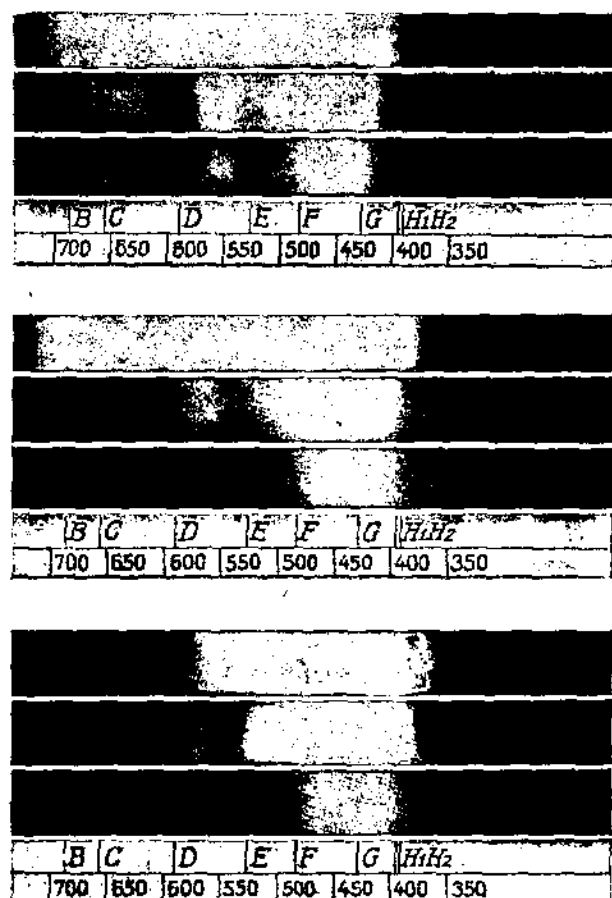


Рис. 67. Спектры поглощения кобальтовых стекол Федотьева.

которые находятся в таком мелко раздробленном виде, что они ускользают от наблюдения даже при рассматривании в самые сильные микроскопы.

Золото дает подобные коллоидные водные растворы красивого рубинового цвета. В них ультрамикроскоп позволяет различать светящиеся точки, величина которых, в зависимости от способа приготовления, равна от 6 до

которые при поверхностном наблюдении вполне сходны с подлинными растворами. Их твердые частицы не осаждаются в продолжение долгого времени и проходят через бумажный фильтр при фильтровании. Растворы кажутся на вид чистыми. Но все же удалось показать, что они содержат в крайне мелко-раздробленном виде твердые частицы, неразличимые при помощи обыкновенных микроскопов, даже при самом сильном увеличении. Но если их рассматривать в сконструированный Жигмонди и Зидентопфом ²⁾ (Siedentopf) ультрамикроскоп, то можно заметить бесконечно мелкие частицы ярко светящиеся и тем выдающие свое присутствие, подобно тому, как в солнечном луче видны мелкие летающие в воздухе пылинки, совершенно ускользавшие ранее от нашего глаза. Итак, коллоидные растворы представляют суспензии, ча-

¹⁾ Для более подробного ознакомления с этим предметом рекомендуем: W. Ostwald, Die Welt vernachlässigter Dimensionen (populär)—Zsigmondy, Kolloidchemie, 4 издание, Leipzig (1924 г.).

²⁾ Ann. d. Phys. 10, 1 (1903 г.).

250 миллионных долей миллиметра. Если к такому раствору прибавить соли, как-то хлористого натра, хлористого кальция и т. д., то частички соединятся в более крупные комплексы, содержащие от 100 до 1000 первоначальных частичек¹⁾, и цвет переходит от красного к синему. Если удастся удержать этот синий вид, то частицы золота можно рассмотреть в обыкновенный микроскоп сильного увеличения. Но эта, вызванная солью, коагуляция идет далее: частицы все растут, раствор становится грязно-коричневым, мутнеет и, наконец, золотые частицы падают на дно. Подобно этим водным коллоидным растворам, золотой рубин представляет коллоидный раствор золота в стекле. В нем ультрамикроскоп также обнаруживает частицы золота мельчайшего размера („субмикроны“). Он получается при помощи растворения в проваренном стекле какого-либо препарата золота. Кункель (Kunkel) (1630—до 1703), открывший золотой рубин, употреблял „кассиновый пурпур“, уже содержащий золото в коллоидном состоянии, но можно применять любой препарат золота²⁾; 0,1 гр. золота, или еще того менее, достаточно на 1 кг. стекла. В хрустале окрашивание удастся легче всего. Однако, при соответствующей обработке, можно окрашивать в красный цвет всякое стекло. Так, химик Société de St. Gobain Сюрелль (Surell), по поручению английского флота, выработал красное, окрашенное золотым рубином зеркальное стекло, для целей сигнализации.

Содержащее золото стекло после варки и после разделки все еще остается бесцветным или, самое большее, имеет желтоватую окраску. Только при повторном разогревании до темно-красного каления получается окраска: на стекло „наводится“ окраска. Эта операция требует осторожности, т. к. при сильном и продолжительном нагревании наблюдается процесс, соответствующий выпадению осадка в водных коллоидных растворах. В нагретом, мягком стекле частицы могут двигаться; они соединяются в более крупные комплексы. Рубиновое стекло будет тогда в проходящем свете синего цвета, а в отраженном покажется окрашенным в неприятный мутно-коричневый „печеночный“ цвет.

В „наведении окраски“ (проявлении окраски) заключается главная трудность изготовления рубина, так как каждое стекло требует для этого своей особой температуры и своего времени.

Укрупнение частиц сильно зависит от состава стекла и во многих отношениях подобно расстекловыванию при вторичном нагревании (см. стр. 55). Стекла, в которых окраска появляется быстро, становятся скоро коричневыми. Свинцовые стекла, хотя и окрашиваются при низкой температуре, но медленнее и равномернее, чем известково-натровые. В них уже при охлаждении образуются золотые центры, на которых выкристаллизовывается золото при вторичном нагревании, и, таким образом, вызывается их укрупнение до видимости под ультрамикроскопом, а в случае коричневой окраски, и до видимости под микроскопом. В сформованном толстостенном стеклянном предмете отдельные части охлаждаются с различной скоростью, поэтому в охлажденном стекле будут слои, быстро охлаждавшиеся с очень мелкими золотыми центрами, и слои, медленно охлаждавшиеся, с многочисленными, относительно сильно раз-

1) Kirchner und Zsigmondy, *Drud. Annal.* 15, 573 (1904 г.).

2) *Annal d. Phys.* 10, 1 (1903 г.).

росшими золотыми частицами. При небольшом перегреве во время „наведения окраски“, окрашивание мест с более крупными частицами быстро опережает соседние и, когда эти становятся уже коричневыми, остальные части еще только переходят в синий цвет. Таким путем получается синее стекло с полосками более темного цвета. Эти полоски, как „линии тока“, указывают движение, которое проделали слои вязкой стеклянной массы при обработке. Неоднородность состава действует подобным же образом.

Задачей химии стекла является отыскание предохранительных примесей, которые вызывали бы, подобно защитным коллоидам водных коллоидных растворов, медленное и равномерное разрастание частиц металла и таким образом предохраняли бы рубины и цветные стекла от перехода в легко образующийся печеночный цвет. Может-быть, в этом направлении действует содержащаяся в кассиевом пурпуре оловянная кислота и рекомендуемая Гольбаумом (Holbaum) фосфорная.

В исследованиях Зидентопфа и Жигмонди ¹⁾ (Siedentopf и Zsigmondy) для ряда рубиновых стекол указаны величины частиц золота,

Таблица 46. Величина частиц в золотом рубине.

По Зидентопфу и Жигмонди (Siedentopf u. Zsigmondy), Annal. d. Phys. 10, 33—34 (1903 г.).

Стекло.	Цвет в проходящем свете. Толщина слоя приблизительно 4 мм.	Цвет конуса света.	Содержание золота в куб. м/м. на куб. децим. стекла.	Колориметр. определение содержания золота.	Величина частиц в миллионных долях м. м.	
					Из полн. содержания золота.	Из колориметрически определенного содержания золота.
A	Бесцветное	золотисто-желтый	12,6	—	487—791	—
D	Грязновато-красное } . . .	золотисто-желтый очень интенсивный	10,1	—	131—173	—
Ca	Почти бесцветное	зеленый интенсивный	13,3	—	115—145	—
Cb	Розовый	зеленый	13,3	—	63—106	—
Cc	„	„	13,3	1,34	20,6—32,8	9,6—15,3
Da	Голубой	розовый медно-красный	6,8	—	68,8—103	—
Db	Голубой до фиолетового } . . .	желтый латуниевый	6,8	—	68—74	—
E	Голубовато-фиолетовый с розовыми полосами. } . . .	коричневый с зелеными полосами	9,05	4,5	13,2—17,4	10,5—13,9
F	Светло-красный	зеленый, не сильный	8,0	4,4	9,3—12,5	7,6—10,2
G	Сильный ярко-красный } . . .	зеленый, не сильный	14,0	7,2	10,5—13,2	8,4—10,6
H	Розовый	зеленый, не сильный	—	1,0	—	3,9—6,9

¹⁾ См. также Zsigmondy, герм. пат. 138281, Moldenhauer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895 г., 184.

вызывающие данную окраску (см. таблицу 46). Из нее видно, что частицы содержащегося в стекле золота могут быть весьма различной величины.

Самые крупные частицы золота в стекле А более чем в 100 раз крупнее частиц в стекле Н. При более мелкой раздробленности окрашивание гораздо сильнее, на что уже было указано. Но заметной, однозначной связи между величиной частиц и оттенком окраски не имеется. Вероятно, на ряду с величиной частиц играет роль и их форма. Здесь также имеются некоторые предположения, основанные на теоретических предпосылках ¹⁾.

Весьма распространенный взгляд, что частицы коллоидного раствора аморфны и изотропны, неприемлем, так как Шеррер ²⁾ (Scherrer) доказал анизотропный характер частиц при помощи рентгенографического снимка коллоидных растворов золота и серебра. Пространственные решетки этих ультрамикроскопических золотых и серебряных кристалликов не отличаются от таковых для крупных кристаллов золота и серебра.

Свойства бесцветного, готового к „наведению окраски“ рубина еще не выяснены. Можно было бы предположить, что он представляет настоящий раствор атомного золота в стекле или коллоидный раствор таких мельчайших частиц, которые ускользают даже от наблюдения под ультрамикроскопом. Но это сомнительно, так как по Максвеллу Гарнетту (Maxwell-Garnett) ³⁾ подобные растворы должны бы быть также красными.

Максвелл Гарнетт допускает, что золото растворяется в виде химического соединения, может быть, как силикат золота, и что процесс „наведения окраски“ основывается на известного рода восстановлении. Таким образом, процесс „наведения окраски“ он уподобляет окраскам, наблюдающимся в стеклах при воздействии на них сильных освещений разного рода (см. стр. 154). Он старается подтвердить это положение указанием на то, что бесцветное содержащее золото стекло окрашивается в красный цвет после двухдневного освещения лучами радия. Доказательство это мне кажется неудачным. Укрупнение, выражающееся видимой окраской, основывается на сильном движении частиц золота: сталкиваясь они могут объединяться в больший агрегат. Такое истолкование согласуется с исследованиями Таммана ⁴⁾ (Tammann). Всякий приток энергии должен усиливать движение частиц, а этим способствовать их укрупнению; таким же образом действует и освещение радием.

На основании вышесказанного, склонность к побурению может зависеть от подвижности частиц металла (смотри диффузия, стр. 9).

Медный рубин ⁵⁾ получается из сплавления шихты с примесью окиси меди в присутствии восстанавливающих веществ. В качестве последних удобнее всего применять закись олова. Количество окиси меди соответствует приблизительно 0,25 % смеси. В готовом, сначала бесцветном, стекле „наведение окраски“ производится нагреванием до 500—700°. От очень продолжительного нагревания здесь также происходит соединение ультрамикроскопических частиц меди в заметные кристаллики, ведущие к помутнению, побуре-

¹⁾ G. Mie, Phys. Zeitschr. 8, 769 (1907 г.). См. также цитированную ниже работу Garnett'a.

²⁾ Physik. Zeitschr. 19, 27 (1918 г.).

³⁾ Trans. Royal Soc. 205, A. 251 (1906 г.).

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 126, 119 (1923 г.).

⁵⁾ Ebell, Dingl. Journ. 113, 53, 131, 213, 321, 401 и 497. Sprechsaal 1895 г., 439; 1904 г., 500. Zulkowsky, Chem. Jnd. 20, 134 (1897 г.); 23, 346 (1900 г.).

нию рубина. Температура „наведения окраски“, возникновение красного цвета вообще, и его устойчивость при нагревании в частности, сильно зависят от состава основной массы стекла. В легкоплавких стеклах с незначительной вязкостью, в которых движение частиц очень велико, быстро наступает переход в коричнево-черный цвет и тусклость. Этим объясняется то обстоятельство, что все подчеркивают необходимость большого содержания кремнезема Вильямс ¹⁾ (Williams) находит этому подтверждение в своем сравнительном исследовании. По его мнению, на 2 молекулы основания должно приходиться 8—9 мол. SiO_2 . Известь также препятствует развитию цвета, тогда как замена CaO на Na_2O ускоряет развитие; PbO ускоряет его еще более. Слишком большое содержание кремнезема легко придает полосатость, вероятно, вследствие неоднородности массы. Небольшое количество PbO устраняет это.

Цвет медного рубина уже при 0,8% CuO в стекле настолько темен, что употребление его для всей стеклянной массы невозможно. Поэтому медный рубин применяется почти исключительно в качестве „накладного“ (покрывочного) цветного слоя.

При большом содержании меди образование относительно более крупных частиц может вызываться умышленно, и таким образом получают новые, своеобразные эффекты. Для этих мутно-красных стекол, в большинстве случаев, в качестве восстанавливающего средства употребляется окись железа (окалина). Сначала получается, при внезапном охлаждении, чистое зеленое стекло, при нормальном охлаждении—непрозрачная медно-красная масса—„гематинон“ древних. Производство его вновь открыл Петтенкофер ²⁾ (Pettenkofer). В гематиноне, уже при 200-кратном увеличении, можно различить вкрапленные в зеленом стекле медные блестки. Если эти зерна имеют возможность расти еще дальше, то блестящие металлические крупинки достигают такой величины, что их можно различать невооруженным глазом. Полученный таким путем чрезвычайно красивый продукт есть „авентурин“ венецианцев ³⁾.

Подобно золоту, удается получать и коллоидный водный раствор меди, который ⁴⁾ по цвету сходен с медным рубином. Из этого можно заключить, что в медном рубине причиной окраски является также коллоидный раствор этого металла. На это указывает и выделение металлической меди из гематинона и авентурина.

Этими фактами подтверждается мнение Велера ⁵⁾ (Wöhler) и Эбелля (Ebell). Предположение Петтенкофера, что окрашивающим веществом является силикат закиси меди, следует считать неправильным.

Сущность коллоидного раствора подробно освещена выше, при обсуждении золотого рубина.

Серебряный желтый цвет по существу точно также соответствует золотому рубину. Производство его во всей массе стекла крайне затруднительно. Частицы серебра обладают особенно большой подвижностью (см. стр. 10), вследствие чего окрашенные серебряные стекла легко

¹⁾ Trans. Amer. Cer. Soc. 16, 284 (1914 г.).—Sprechsaal 52, 140 (1919 г.).

²⁾ Pettenkofer, Wagners Jahresber. 1855 г., 146, там же 1856 г., 176 и 183.

³⁾ Zulkowsky, Chem. Ind. 1897 г., 134; Sprechsaal 1903 г., 1485.

⁴⁾ Paal und Lenze, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 1550 (1906 г.).

⁵⁾ Dingl. Journ. 88, 157 (1843 г.).

становятся тусклыми. Поэтому серебряный желтый цвет получается почти исключительно посредством „протравления“ (см. стр. 200).

Селеновый рубин. Раствор селена в стекле придает ему своеобразную светло-красную окраску ¹⁾. Окрашивающее вещество есть коллоидный раствор чистого селена. По мнению Фенароли (Fenaroli), величина частиц доходит до 40 μ . Из его исследований и исследований Френкеля (Fränkel) ²⁾ следует, что калиевые стекла окрашиваются более интенсивно, чем натриевые. Фенароли относит это за счет большей вязкости, которая препятствует соединению отдельных частичек селена в массе стекла. По мнению Френкеля, повышение содержания SiO_2 усиливает окраску. Только небольшая часть прибавляемого селена коллоидно растворяется, главная же часть переходит в селениты и другие соединения. Фенароли нашел большое совпадение цвета селенового стекла с цветом водных коллоидных растворов селена, т. е. точно то же, что и в золотом рубине.

Фенароли ³⁾ приготовил также теллуrowые стекла. Они бывают двух родов: 1) стекла, изготовленные при помощи восстановительных средств и содержащие теллур в коллоидно-растворенном виде; они так же, как и гидрозол теллура, окрашены в синий и коричневый цвета. 2) При отсутствии восстановителей получают стекла, в которых в растворенном виде содержатся полителлуриды. Стекла эти так же, как и водные растворы этих теллуридов, окрашены в красный цвет. Независимо от Фенароли, теллуrowый рубин был получен Федотьевым ⁴⁾ при помощи металлического теллура. Цвет от красно-оранжевого до розового, особенно красив у калиевых стекол.

Различия рубинов. Из всех рубинов золотой рубин имеет самый сильный синий оттенок; медный—менее сильный; в селеновом синий оттенок совершенно отсутствует, поэтому он кажется гораздо желтее медного рубина. У него в спектре поглощения имеется просветление лишь в красной части до $\lambda=600 \mu$. У золота имеется просветление, кроме красной части, в синей и фиолетовой максимум поглощения лежит около 540 μ (в желто-зеленом). Если через золотой или медный рубин рассматривать марганцевую фиолетовую (Manganviolett) краску, то сквозь медный рубин она будет казаться черной (способ различения).

В спектре поглощения селена наблюдается просветление только в желтой и красной частях. Ниже увидим, что это имеет большое значение для обесцвечивания при помощи селена.

Сера, как средство для окраски стекла. Растворение в стекле серы и сульфидов сообщает стеклу окраску от желтой до коричневой. В виду того, что прибавленная сера при варке легко выгорает, окраска производится не серой, а сернокислыми солями с прибавлением восстанавливающих средств, главным образом угля. Вследствие выгорания серы трудно получить желаемый оттенок. Нередко при пользовании шихтой, содержащей сульфат, возникают нежелательные желтые и коричневые окраски. В таком случае помогает уменьшение

¹⁾ Treadwell, Keram. Rundschau, 20, 220 (1912 г.). Kraze, Sprechsaal 45, 215, 227 (1912 г.). Fenaroli, Sprechsaal, 45, 659 (1912 г.) и 47, 183, 203 (1914 г.).

²⁾ Rotfärbung des Selenglases, Dissert. Würzburg (1920 г.). Witt, Silikatzeitschrift 2, 177 (1914 г.).

³⁾ Sprechsaal 47, 617 (1914 г.).

⁴⁾ Z. f. anorg. Chem. 134, 99 (1924 г.).

добавки угля. В расплавленном стекле цвет устраняется при помощи прибавления селитры и размешивания.

Эбелль ¹⁾ (Ebell) исследовал действие серных красок и нашел, что при прибавлении сернистых калия и натрия богатые кремнеземом щелочные стекла не окрашиваются; бедные им — окрашиваются сильно. По мнению Грисгаммера ²⁾ (Grieshammer) чистая сера не растворяется стеклом. Окраски получаются только при помощи соединения с основаниями, в особенности,

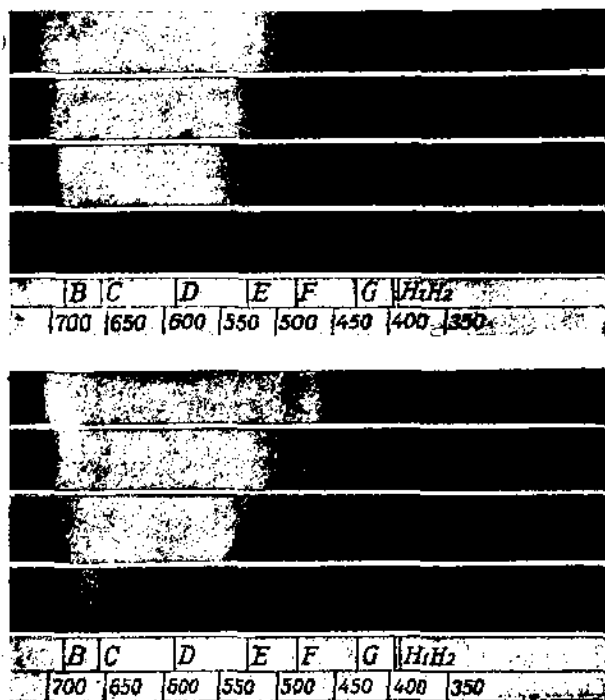


Рис. 68. Спектр поглощения стекла, окрашенного в желтый цвет углем и серой по Федотьеву. Сверху — углем, внизу — серой.

со щелочными металлами. Сернистые соединения щелочных и щелочноземельных металлов окрашивают в цвета от желтого до черного. FeS и MnS окрашивают в зеленовато-желтый до черного, PbS в черный. ZnS окрашивает (с помутнением) в желтовато-белый. CdS сильно окрашивает все стекла, за исключением свинцовых, в желтый.

Окраски сернистыми соединениями ³⁾ появляются уже тотчас после варки, однако, после вторичного нагревания окраска усиливается. Поглощение в области выше 600 мμ очень незначительно, ниже этой границы оно очень круто повышается, особенно около 500 мμ. Такую же картину дают спектры поглощения Федотьева (рис. 68). На полном поглощении коротких

волн спектра основано применение сернистых стекол, главным образом стекол, окрашенных сернистым кадмием, в качестве желтого фильтра для фотографии.

Желтая окраска при помощи угля. Желтая окраска, вызываемая в стекле органическими веществами без прибавления сульфата, до настоящего времени всегда объяснялась тем, что в подобных стеклах сульфат существует в качестве примеси в соде или поташе. Независимо один от другого Шпрингер ⁴⁾ (Springer) и Федотьев ⁵⁾ нашли, что

¹⁾ Dinglers Journ. 225, 70, 168 (1877 г.).

²⁾ Sprechsaal, 43, 153, 165 (1910 г.).

³⁾ Zsigmondy, Löslichkeit von Sulfiden in Glas, Dinglers Journ. 273, 29 (1889 г.).

⁴⁾ Sprechsaal 52, 88 (1919 г.).

⁵⁾ Сообщение Федотьева основывается на дипломной работе, выполненной под руководством Федотьева Лебедевым в зим. сем. 1913/14 гг. в Политехнич. Ин-те в Петербурге. Сообщение в Германии последовало 29 марта 1924 г. в неоднократно цитировав. работе в Zeitschr. f. anorg. Chemie 134, 97 (1924 г.).

в совершенно свободном от серы стекле с помощью угля (Федотьев употреблял безусловно свободный от серы жженный сахар) могут быть получены цвета от желтого до коричневого, вполне сходные с окрасками посредством сернистых соединений. Но оба автора указывают на то, что получить окраску углем труднее, чем окраску сернистым соединением. Федотьев сделал опыты окраски посредством карбида кальция и карбида силиция (карборунда). Кальций карбид окрашивает точно так же как уголь. Карборунд не растворяется. Замечательно сходство спектров поглощения стекол, окрашенных серой и углем (смотри рис. 68). Это наблюдение ценно не для производства желтых стекол, а как указание на то, что от содержания угля может произойти нежелательная окраска.

Третий способ окрашивания. „Протравление“. Этот способ окраски, по существу, совпадает с описанным выше. От него он отличается лишь техникой окраски. При окраске стекла посредством протравления, окрашивается не вся масса стекла, а только верхний слой, благодаря тому, что красящее вещество наносится на стекло и с ним прогревается. При этом красящее вещество путем „диффузии“ (см. стр. 9) переходит в стекло. В качестве красящих тел служат, главным образом, серебро и медь, частицы которых проявляют большую подвижность даже в сплавах и других кристаллических смесях. По своей большой подвижности особенно выделяется серебро.

Серебряная протрава. Для получения желтой окраски с помощью серебра, протравление является почти исключительно применяемым способом окраски. Чтобы серебро можно было легче измелчить, его применяют в виде окиси или хлористого соединения, смешивая их с каким-либо веществом, которое не должно улетать при температуре обжига, ни давать шлака со стеклом. Для этой цели применяют сильно прокаленную глину, красный глинистый железняк, окись железа и т. д. и растирают с $\frac{1}{10}$ до $\frac{1}{15}$ хлористого серебра или с иной солью серебра или с $\frac{1}{15}$ до $\frac{1}{20}$ окиси серебра и раствором гуммиарабика, в жидкую пасту, которую наносят на стекло, высушивают и обжигают. Слой затем счищается и смывается водой. В стекло входит только очень незначительная часть серебра. Остаток его может быть вновь получен из смытого слоя. Чем выше температура обжига, тем быстрее происходит диффузия серебра и тем темнее окраска, при одинаковой продолжительности обжига. Калиевые стекла дают более чистые, натриевые — более коричневатые тона. Жигмонди¹⁾ показал, что при погружении стекла в содержащий ляпис сплав фосфорных солей, процесс протравления можно наблюдать непосредственно. Можно наблюдать также способность серебра диффундировать в стекло при измерении температуры при помощи пары серебро-константан, когда для защиты ее употребляются тонкие трубочки из обыкновенного тюрингенского стекла; в этом случае всегда после нагревания элементов до 400—500° горячий конец трубки, прикасавшийся к серебру, окрашивается в желтый цвет. Серебро диффундирует в стекло даже из жидкости, как, напр., азотной кислоты. Это можно наблюдать при определении галлоидов в бомбе. Органическое, следовательно, восстанавливающее вещество нагревается в закрытой трубке вместе с азотнокислым

¹⁾ Zsigmondy, Gelbfärben des Glases durch Lasieren, Sprechsaal, 1895 г., 1039; Dinglers Journ. 306, 91 (1897 г.), Springer, Spechsaal 54, 212—213, 226—227 (1921 г.).

серебром до 200—300°. При этом часто стеклянная трубка, в том месте, где она покрыта содержащей серебро кислотой, окрашивается в цвета от желто-серого до коричнево-красного. Этот опыт, производившийся в бомбе, максимальная температура которой могла равняться 300°, показывает, при какой низкой температуре уже происходит энергичное движение частиц в стекле. Протравление медью происходит подобным же путем, как и протравление серебром. Здесь также окись меди или медная соль растирается с каким-нибудь тугоплавким веществом, накладывается на поверхность стекла и обжигается. Желаемый цвет медного рубина лишь в редких случаях появляется тотчас же, обычно необходимо нагревать несколько раз. В общем необходим трехкратный обжиг: первый после наложения массы, второй восстанавливающий для получения меди из CuO , третий, без особых предосторожностей, для развития краски. Действие третьего обжига соответствует „наведению окраски“ в массе окрашиваемой медным рубином. Меньшая подвижность меди служит причиной тому, что медь не так глубоко диффундирует в стекло, как серебро. Протравление медью охватывает только самый минимальный слой. Техника красной протравы хорошо известна всем по стеклам Эгерманна. Красная протрава основана также на диффузии частиц меди. Эта окраска всегда наблюдается в трубках для сжигания, в которых медь диффундирует в стекло из загруженной окиси меди. Я находил, что в колбах Кьельдаля, после продолжительного их употребления, дно бывало окрашено медным рубином под влиянием лежавших на нем медных сеток.

Гейдвейлер (Heydweiler) и Клопперманн (Klopfermann) доказали существование диффузии ионов металла из расплавленных солей внутрь стекла (см. диффузия стр. 9 и электролиз стр. 206).

По поводу выбранного термина протравление (Beize) следует заметить, что этот способ окраски часто называют глазурированием (Lasur) и травлением (Ätze). Термин травление кажется мне совершенно неподходящим. При травлении подразумевается потеря вещества с предмета, который травится (матовое травление, блестящее травление, полировка кислотой). „Глазурированием“ называется в живописи и обработке дерева нанесение прозрачного слоя краски, не проникающего внутрь окрашиваемого предмета. Такие прозрачные краски употребляются и для украшения стекла. Только этот процесс подходит под определение „глазурирование“. Слово „протравление“ (Beizen) в некоторых случаях своего употребления имеет смысл „травления“, „растворения“, например, протравление кож с целью удаления волос. Преобладающее же его значение, как впрочем и при протравлении кож—проникновение какого-нибудь вещества в протравливаемую вещь, соединение протравливающего вещества с протравливаемым предметом, как при протравливании дерева или тканей для дальнейшего окрашивания. Мы видели, что только что описанный способ окраски состоит в том, что красящее вещество на самом деле проникает в стекло, которое, обычно, кажется нам непроницаемым. Поэтому термин „протравление“, „протрава“, как нельзя более, соответствует существу дела. В силу высказанных соображений я примыкаю к Стреблову ¹⁾ (Strehblow) и Пазауреку ²⁾ (Pazaurek), употребляющим термин „протравление“—противоположно Гольбауму (Holbaum) ³⁾, который пользуется термином

¹⁾ Herstellung usw. des Hohlglases, Wien 1910 г., стр. 219.

²⁾ Schmuck des Glases. Leipzig 1920 г., стр. 143.

³⁾ Gläser der Empire und Biedermeierzeit. Leipzig, 1923 г.

„травление“. Это обозначение будет употребляться и в соответствующих главах о техническом применении этого метода.

г) Поглощение в невидимой части спектра.

а) Прозрачность для ультра-фиолетовых лучей. Кроме лучей, воспринимаемых глазом как свет, существуют еще лучи меньшей длины волны (менее 400 μ). В спектре они находятся далее фиолетового, почему и называются ультрафиолетовыми лучами. Они действуют очень сильно на фотографическую пластинку, вообще, отличаются очень сильным химическим действием, напр., целительно действуют при болезнях кожи. Обыкновенные стекла их сильно поглощают. Но были найдены стекла, хорошо прозрачные для ультрафиолетовых лучей. Особенно прозрачно для ультрафиолетовых лучей кварцевое стекло. Понятно их значение для фотографических объективов, для фотографирования слабосветящихся астрономических объектов, для производства ламп, испускающих большое количество ультрафиолетового света (увиолевые лампы (Uviolampen) Шотта, кварцевые ртутные дуговые лампы Гереуса).

Для всех стекол, однако, мы имеем границу, дальше которой не пропускаются лучи меньшей длины волны *).

Кремнекислота и борная кислота в стекловидном состоянии очень прозрачны для ультрафиолетовых лучей. Кварцевое стекло вполне пропускает до 200 μ ., но ниже 180 μ почти что не пропускает. Большая прозрачность кварцевого стекла для ультрафиолетовых лучей обуславливает применение его для ртутно-дуговых ламп. Цшиммер ¹⁾ (Zschimmer) исследовал влияние отдельных окислов на прозрачность для ультрафиолетовых лучей. B_2O_3 в 3-х мм. слое пропускают лучи до 183 μ . Все основания отодвигают границу прозрачности в сторону волн большей длины; сильнее всего действует свинец, затем следует цинк, далее барий. Натрий действует сильнее калия. Исследования Цшimmerа имеют особенное значение потому, что на основании собранных таким образом сведений ему удалось создать стекла (кроны и флинты) с большой прозрачностью для ультрафиолетовых лучей, нашедших применение в астрономической фотографии. Граница прозрачности подобных U—V-крон для толщины слоя в 10 мм. находится около 327 μ ., при 5,4 мм.—292 μ . Фрич (Fritsch) и Линдемман ²⁾ (Lindemann) выплавили стекла из борной кислоты, фтористого кальция и глинозема, слабо поглощающие ультрафиолетовые лучи. К стеклу, пропускающему ультрафиолетовые лучи, относится американский патент Линдемманна (Пат. Сев.-Ам. Шт. 8704 (1907 г.).

Для большого количества оптически важных стекол Крюсс ³⁾ (H. H. Krüss) очень точно определил прозрачность в области спектра 425—309 μ .

*) Обыкновенные оконные стекла поглощают полностью ультрафиол. лучи с длин. волны менее 3100 Å (Энгстрем) и в значительной степени их пропускают при длине волны 3100—4000 Å до 85%. Чем зеленее стекло, тем менее оно пропускает ультрафиол. лучей.

См. The ultraviolet spectral transmission of various new glasses and window glass substitutes, used in therapy W. W. Coblentz (Bureau of Stand. 235, 14, 9 1927). Ред. перев.

¹⁾ Physikal. Zeitschrift 4, 751 (1903 г.), 8, 611 (1907 г.).

²⁾ Там же, 8, 513 (1907 г.).

³⁾ Z. f. Instrument. - Kunde 23, 197, 229 (1903 г.).

На практике существует и противоположная потребность—устранение ультрафиолетовых лучей при помощи фильтра. Ультрафиолетовая часть света очень вредна для глаз. По мнению Эккерта ¹⁾ (Eckert), для обыкновенных очковых стекол граница прозрачности лежит около 320 μ . Поэтому были составлены стекла, сильно поглощающие ультрафиолетовые лучи. Для этой цели применяются стекла окрашенные церием. Оптический завод Зендлингера производит стекло под названием „Sinuval-Glas“, которое незаметно подкрашено в видимой части спектра и поглощает все лучи от 378 μ . Flint Шотта 0198 должен действовать подобным же образом, точно также и все тяжелые флинты. Желто-зеленые стекла Эфос (Euphos) и Галлауер (Hallauer-Glas) очень хорошо поглощают ультрафиолетовые лучи, но также поглощают и значительную часть видимого света.

β) Прозрачность в инфракрасной части спектра. Лучи, длина волн которых превышает длину волн видимых красных лучей, называются инфракрасными лучами. Прозрачность в этой части спектра мало исследована. Для целого ряда Шоттовских стекол в области от 0,7 до 3 μ Рубенс ²⁾ (Rubens) нашел очень незначительное, в общем слабо уменьшающееся с возрастанием длины волн поглощение, мало различающееся в стеклах различных составов. Не разбивая по длинам волн, Жигмонди ³⁾ (Zsigmondy) измерил суммарное поглощение всех тепловых лучей, испускаемых горелкой Арганд, и нашел, что при толщине стекла в 7,5 мм. прозрачность колебалась в стеклах различного состава между 59 и 63%. Прозрачность очень сильно понижается от содержания окиси железа. 1% FeO уменьшает прозрачность пластинки толщиной в 8,5 мм. от 60% до 0,76%, 2% уменьшает до 0,0%.

Поглощение инфракрасных лучей имеет большое практическое значение при производстве абажуров для ламп для письменных столов, конторских и т. п. ламп.

г) **Дополнительные цвета; обесцвечивание путем сложения.** Как мы видели на стр. 180, белый цвет составляется из бесчисленных отдельных цветов. Но для того, чтобы получить „белый“ цвет, не требуется смешения всех оттенков спектра. При помощи вращающегося диска с разными цветными полями можно показать, что для получения „белого“ цвета достаточно небольшого количества правильно подобранных цветов. Простые цвета этого рода, как красный, зеленый, оранжевый мы называем „основными цветами“. При правильном выборе даже два цвета могут дать белый. Такие, дополняющие друг друга, парные цвета, как

желтый и индиго
красный и сине-зеленый
оранжевый и синий (Zyanblau)
зеленовато-желтый и фиолетовый

мы назовем „дополнительными цветами“.

¹⁾ В цитированной на стр. 64 монографии, стр. 149. Там же приведена литература об очковых стеклах для защиты от излучения, напр., Crookes. Phil. Trans. 1914 г., 241.

²⁾ Ann. d. Phys. 45, 283 (1892 г.).

³⁾ Diagnostics Journ. 287, 17 (1893 г.), 289, 237 (1893 г.). Z. f. angew. Chem. 1893 г., 276. Ann. d. Phys. 49, 535 (1893 г.).

Если представить себе два стекла, окрашенных в парные дополнительные цвета, напр., красное и сине-зеленое стекло, то их смешение даст белое стекло. Это смешение имело бы следствием обесцвечивание сине-зеленого стекла при помощи красного. Как видно здесь имеется иной род объяснения действия обесцвечивающих средств, чем тот, который мы дали на стр. 191. Описывавшееся там действие рассматривалось как взаимное поглощение, уничтожение света, связанное с образованием светло-серого цвета. Здесь от соединения дополнительных цветов получаются белые тона. Обесцвечивание, которое действовало бы путем сложения, не было бы сопряжено с потерей света, или же было сопряжено с потерей очень незначительной, и потому такое обесцвечивание следовало бы считать более совершенным в оптическом отношении.

Приведенные на стр. 191 кривые поглощения окрашенных железом и марганцем стекол своей симметричностью указывают на то, что давно известное обесцвечивание перекисью марганца действует „путем вычитания“. Способ действия других обесцвечивающих средств не достаточно ясен и можно по видимому считать, что при обесцвечивании селеном ¹⁾ преобладает действие сложения. Спектр поглощения селеновых стекол дает ясное просветление только в желтой и красной частях спектра и при сравнении с кривыми стекол, содержащих железо, дает настолько отличную кривую, что объяснить обесцвечивание путем взаимного поглощения невозможно. Поэтому следует допустить, что красный цвет селена является дополнительным цветом для зеленого цвета железа; они дополняют друг друга до белого, и полученное таким путем обесцвеченное стекло поглощает мало света. Это подтверждается тем наблюдением, что стекла, сплавленные с селеном, отличаются чистотой и блеском, какого не достигается с помощью других обесцвечивающих средств. Все же, обесцвечивание при помощи селена затруднительно, потому что желаемый оттенок, а в связи с этим потребное для обесцвечивания количество красящего вещества, зависит от температуры печи. Если варка производилась при низкой температуре, то при одинаковом количестве селена стекло принимает слабый розоватый оттенок.

Обесцвечивание посредством окиси никкеля по своим техническим качествам, а также и в оптическом отношении находится между перекисью марганца и селеном. Если судить по кривой поглощения, то здесь имеется более взаимное погашение, чем действие дополнительного цвета. Поэтому обесцвеченное окисью никкеля стекло кажется „серым“, не таким блестящим, как стекло обесцвеченное селеном.

Кроме уже упомянутых, следует еще назвать более новый способ обесцвечивания, именно редкими землями ²⁾, главным образом, отбросами при производстве газонакалильных сеток. Наиболее сильно действующими веществами являются окрашенные в красный цвет соли неодима, к которым могут быть примешаны кроме соединений эрбия еще немного соединений празеодима и церия.

¹⁾ Герм. пат. 63558, 78565, 88615.

²⁾ Drossbach. Герм. пат. 103441.

11. Электрические свойства.

Электропроводность и электролиз стекла. Стекло является проводником электричества второго рода, т. е. прохождение тока через стекло связано с движением составных частей стекла. Проводимость стекла имеет „электролитический“ характер. При обыкновенной температуре проводимость необыкновенно мала, мала настолько, что технически вырабатываемые стекла на практике применяются как „непроводники“. Это свойство имеет большое практическое значение: на нем основано их применение в качестве „изоляторов“. Но следует заметить, что при токах очень сильного напряжения проводимость стекла становится значительной, так что для подобных токов оно не может служить в качестве изолятора. Кроме того, вследствие конденсации влаги на поверхности (см. стр. 113) может наступить разряд по поверхности, что понижает изолирующую способность. Этот недостаток сказывается тем сильнее, чем легче стекла выщелачиваются ¹⁾.

С повышением температуры подвижность частиц становится все больше и больше. Под влиянием электрического напряжения происходит перенос ионов металла, особенно ионов натрия и калия. Проводимость стекла заметна уже при 200° ²⁾ Это явление имеет двойное значение: с одной стороны, оно ограничивает применения стекла в качестве изоляционного средства, с другой стороны явления, связанные с изучением электролиза стекла, представляются существенным вспомогательным средством для выяснения химического состояния стекла, главным образом, его ионизации. Поэтому, данному вопросу посвящено большое число экспериментальных работ. Если, несмотря на это, он полностью не разрешен, то это зависит от того, что при исследовании, для большей полноты, брались слишком сложные смеси („растворы“) технически выработанных ходовых стекол и даже особо сложные по составу стекла, употребляющиеся для оптических целей.

Если наполненную ртутью пробирку опустить в ртуть так, чтобы стекло и снаружи и изнутри было окружено ртутью, все это нагреть до 300°, подвести в ту и другую ртуть провода и включить ток, то ион натрия будет переходить из стекла в ртуть, служащую отрицательным полюсом, и здесь останется растворенным в виде „амальгамы“. Через некоторое время (уже через час), ток сильно уменьшится, так как на поверхности стекла, прилегающей к ртути, являющейся положительным полюсом (анодом), вследствие обеднения натрием, образуется непрозрачный, плохо проводящий слой кремнекислоты. Если в качестве анода употребить амальгаму натрия, то стекло останется чистым, так как натрий переходит со стороны анода в стекло и выходит из него со стороны катода ³⁾ Таким образом, мы имеем пред собой в точности процессы, известные из электролиза растворов и сплавов солей, оснований и кислот.

¹⁾ Kohlrausch, Ber. d. D. chem. Ges. 26, 3002 (1893 г.).

²⁾ Beetz, Ann. d. Phys. Jubelband, стр. 23 (1874 г.).

³⁾ Warburg, Ber. d. D. chem. Ges. 17, 193 (1884 г.).

Введение ионов металла в стекло посредством амальгамы не ограничивается исключительно натрием. Тебетмейер¹⁾ (Tegetmeier) мог вводить также ион лития в то время, как попытки введения K, Ca, Mg, Al, Zn, Sn, Bi и Au не удалось. Но Гюнтер Шульце²⁾ (Günther Schulze) смог показать, что при чистой ртути ион Hg переходит на анод, что ускользнуло от Варбурга и др.

Гейдвейлер (Heydweiller) и Клопперманн³⁾ (Klopfermann) для введения катиона пользовались сплавленными солями, частью даже смешанными с селитрой. Таким путем они могли заставить диффундировать в стекло большое количество ионов металлов (Na, K, Ba, Pb, Fe, Ag). При вторичном нагревании, после диффузии меди и серебра, наступали окраски, соответствовавшие окраске, получающейся при помощи коллоидных растворов. Это важно для понимания процесса протравки стекла, на что уже было нами указано (см. стр. 201).

Непосредственно из чистых металлических анодов Гюнтер Шульце⁴⁾ мог вводить в стекло катионы. Его результаты точно также подтверждают различную подвижность ионов, которая могла бы играть роль при образовании окраски во время протравки.

Более сильная проводимость, или менее значительное сопротивление, соответствует большей подвижности. Литий и серебро уменьшают сопротивление стекла, калий, железо и медь немного увеличивают его; кадмий, ртуть, свинец, висмут и олово очень сильно повышают ее.

Одним из главных отличительных признаков электролиза является то, что при прохождении известного количества электричества переносится известное количество вещества, пропорциональное эквивалентному весу. Так 96500 кулонов выделяют на катоде 1 гр. водорода, 23 гр. натрия, 63,6 меди, 107,9 гр. серебра (закон Фарадея). Леблан (Leblan) и Кершбаум (Kerschbaum⁵⁾) нашли, что в стекле количество натрия, выделяющееся на катоде при 250—390° вполне согласуется с этим законом. Для абсол. скорости ионов натрия было получено 10^{-8} см.сек.⁻¹ вольт⁻¹. Из образующихся от электрической диссоциации ионов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 2\text{Na} + \text{SiO}_3$ движется только ион натрия. Все же, посредством электролиза из стекла может быть удалено не все количество натрия. Приблизительно $\frac{1}{3}$ часть будет оставаться в образующемся от увода натрия очень плохо проводящем остатке, состоящем из SiO_3 и из излишней кремнекислоты. Переход Hg на анод, благодаря которому становится более понятным этот процесс, был недосмотрен Лебланом и Кершбаумом. Небольшая подвижность анионов имеет себе параллель в новых опытах по диффузии Брауне (Braune). Он нашел, что S и Se движутся по сравнению с Ag, Au, Cu невероятно медленно.

Р. Амбронн⁶⁾ (Ambrohn) употреблял для своих опытов особые пробные стекла ($x\text{Na}_2\text{O}$, CaO , 2SiO_2) с систематически изменявшимся составом. Он находит, что может диссоциировать не все количество на-

¹⁾ Ann. d. Phys. 41, 18 (1890 г.).

²⁾ Ann. d. Phys. (4), 37, 435 (1912 г.).

³⁾ Там же (4), 32, 739 (1910 г.).—Sprechsaal 42, 403 и 416 (1909 г.).

⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Z. f. Phys. Chem. 72, 468 (1910 г.).

⁶⁾ Phys. Zeitschr. 14, 112 (1913 г.).—Ann. d. Phys. 58, 139 (1919 г.).

ходящегося в стекле натрия и кальция. Из 100 атомов составных частей стекла в общей сложности 10 атомов натрия и кальция остаются в электрическом поле неподвижными, при чем натрий и кальций могут вполне равноценно заменять друг друга.

Зависимость проводимости от температуры следует показательному закону. По Рашу (Rasch) и Хинрихсену ¹⁾ (Hinrichsen) удельное сопротивление стекла $W = \frac{v}{T} + c$, где T абсолютная температура, а v и c зависящие от состава стекла постоянные. Этот закон ²⁾ также свидетельствует об электролитическом характере электропроводности стекла.

¹⁾ Z. f. Elektrochemie 14, 41 (1908 г.).

²⁾ См. также Königsberger, Z. f. Elektrochemie, 15, 97 (1909 г.). — Ambrohn l. c.

ГЛАВА 2.

Сырые материалы и их подготовка.

Часть I. Сырые материалы.

Д-р Густав Кеппелер (Gustav Kerpelel).

Под сырыми материалами, применяемыми в стекольной промышленности, подразумеваются материалы, в результате сплавления которых получается стекло. Среди составных частей последнего мы различаем двоякого рода вещества: одни имеют основной характер, другие — кислотный. С этой точки зрения и рассматриваются в настоящей главе сырые материалы. Необходимо оговориться, что существует сырье, являющееся комбинацией кислот и оснований. Сюда, напр., относятся так называемые природные материалы — ископаемые, которые применяются в своем естественном виде. О них будет речь в связи с материалами основного характера.

Следует упомянуть еще о материалах, которые существенной роли в самом процессе стеклообразования не играют, но применяются для того, чтобы вызывать те или иные изменения в качестве и свойствах основной стекольной массы. Сюда относятся материалы, которые служат для очищения (осветления), обесцвечивания, окрашивания и травления стекла.

1. Вещества, служащие для введения кислотных окислов.

Кремнезем.

Хим. форм: SiO_2 . Молек. вес: 60,4.

Кремнезем является самой важной составной частью стекла. Всякое изготовляемое в заводском масштабе стекло содержит кремнезем в качестве существенной составной части. Лишь в ограниченной мере он может быть заменен другими кислотными окислами.

Обычно встречающиеся в природе формы кремнезема. Кремнезем весьма распространен в природе; он сам, равно как и его соединения, принимает преобладающее участие в построении земной коры. По форме различаются несколько видов кремнезема: кристаллический — кварц, тридимит, кристобалит; аморфный — опал. Промежуточное положение между кварцем и опалом занимают халцедон и кремень.

Для уяснения роли кремнезема в стекольной промышленности, с ним следует ознакомиться с разных точек зрения. Преимущественно теоретическая часть вопроса,

главным образом, со стороны физико-химической и минералогической, изложена выше (глава I, стр. 34) в связи с рассмотрением явлений плавления. О естественных формах кремнезема, как равно его свойствах, играющих роль в производстве огнеупорных материалов, особенно кварцитового припаса (динас), будет сказано попутно с рассмотрением последних. Здесь же содержащиеся кремнезем минералы занимают нас лишь, как сырье для стекловарения. В основу рассмотрения положены формы, в которых кремнезем встречается в природе, а именно:

а) **Кристаллические модификации:** кварц, тридимит, кристобалит и халцедон. Как уже упомянуто, они рассмотрены на стр. 34.

б) **Аморфные модификации:**

2) **Опал** — аморфный минерал, встречается, большей частью, в плотных почковидных или гроздевидных агрегатах вкрапленным в другие породы; вызывает окаменение дерева и т. д. Содержание воды в аморфном кремнеземе не постоянно и, большей частью, колеблется от 3 до 13%. В зависимости от этого находятся также и другие свойства, как удельный вес (1,9 до 2,3) и твердость (5,5 до 6,5). Существует много разновидностей опала: замечательный своей игрой благородный опал, гиалит, кремнистый туф, полуопал и т. д.

3) **Инфузорная земля.** Аморфный кремнезем является также материалом, из которого построены панцыри некоторых микроорганизмов (диатомей, радиолярий). На дне озер и морей еще в настоящее время встречаются илестые отложения, состоящие из массовых скоплений подобных микроорганизмов, так называемый кремнеземистый ил (шликер). Подобным же образом образовались отложения в прежние геологические эпохи. Эти отложения носят название кизельгура, или инфузорной земли. Вследствие такого происхождения инфузорной земли в ней всегда заключаются органические вещества, обуславливающие различную ее окраску — от серой до черной. При прокаливании окраска исчезает.

γ) **Кремень.** В связи с аморфным кремнеземом необходимо упомянуть о кремне, состоящем отчасти из мелкокристаллической, отчасти из аморфной породы. Встречается в желваках неправильной формы; цвет от желто-серого до желто-бурого и черного. Особенно часто встречается в белых меловых отложениях Северной Франции и известковых скалах южного берега Англии, островов Дании, о. Рюгена, где часто образует целые горы.

В химическом отношении аморфный кремнезем лишь немногим отличается от кристаллического. Достойна внимания большая растворимость его и активность по отношению щелочей; при прокаливании теряет воду.

В качестве источников сырья для стеклоделия имеют значение, разумеется, только залежи (месторождения) достаточной мощности. По этой причине применение ограничивается кварцитом — породой, состоящей из кристаллического кварца: песком, инфузорной землей и кремнем. Пригодность их, главным образом, обуславливается степенью их чистоты, причем наиболее верным критерием для суждения о применимости для стеклоделия является содержание железа.

а) **Кварцит** в основе состоит из кристаллов кварца. Местонахождением кварцита являются: Урал, Норвегия, Рудные горы, Таунус и Гарц *). Иногда

*) Также Карелия, Екатеринославский округ и др. Ред. перев.

он образует горы, часто заполняет расселины и жилы. Степень чистоты весьма различна.

Чтобы кварцит можно было пустить в употребление, он должен быть предварительно измельчен. Для этого он сначала прокаливается и затем быстро охлаждается холодной водой. Для лучших сортов стекла отделяют сортировкой чистые куски от загрязненных. Благодаря всем этим подготовительным операциям, значительно повышается стоимость материала. Помимо того, измельчение сопровождается загрязнением материала железом из машин. Между тем существуют пески, едва ли уступающие кварцитам по ничтожному содержанию железа. В большинстве случаев, благодаря значительному снижению фрахтов, привозный песок из отдаленных мест оказывается для производства выгоднее, чем имеющийся на месте кварцит. Этим объясняется постепенное вытеснение кварцита из обихода стекольных заводов.

б) Песок. Песком в широком смысле называется каждая твердая порода, подвергшаяся процессу естественного измельчения. В тесном смысле — особенно в применении к стеклоделанию — под песком подразумевают естественным путем измельченный кварцит.

Песок образуется в результате выветривания богатых кварцитом пород. Высокая степень измельчения, довершаемая продолжительным отмучивающим действием воды, в значительной степени способствует химическому разрушению породы. Вследствие этого, те породы, которые легче поддаются такому разрушению, исчезают, и сохраняется наиболее стойкая — кварц. В тех случаях, когда последний отличался чистотой, образовался песок, состоящий практически из одного только кремнезема. Подобный песок является идеальным сырым материалом для стеклоделия. Сюда принадлежит песок из Дэрентруппа, Герцогенрата, Хоэнбока и т. д. Аналогичные залежи встречаются во Франции близ Фонтенебло, Ментенон, Немур, а также в Англии на острове Вайт.

* В СССР подходящие пески известны:

В районе Буды, Брянской губ. — нижнекаменноугольные пески с содержанием SiO_2 — 99,50%, Fe_2O_3 — 0,12% и Al_2O_3 — 0,14% (среднее из 27 анализов) в 5 км. от ст. Палики. Мощность пласта около 4 м., глубина залегания до 18 м.; частично разведанный запас до 327.869 т. Буды снабжают песком Мальцевский хрустальный завод.

В Латинском районе: меловые пески, мощностью от 0,8 до 2 м. с средним содержанием SiO_2 — 99,66%, Al_2O_3 — 0,21 и Fe_2O_3 — 0,03 (из 3 анализов). До войны этот район давал материал 4 сортов: 1 и 2 — мелкозернистые, пригодные для фарфора, фаянса и стекла; 3, смешанный с кварцитом, шел на изготовление динаса, и, наконец, 4 после измельчения применялся наравне с первыми двумя песками.

В Московском районе — окр. Люберцов, снабжает песком стекольную промышленность большого количества заводов Центр. Пром. и Сев.-Зап. Области; находятся в 5—12 вер. от ст. Люберцы Моск.-Каз. ж. д. Мощность песков более 4 м.; вскрыто 2 метра и больше; разведано до 180.000 т. Пески — Юрские. Содержание SiO_2 колеблется от 99,46% до 97,28%, в среднем 98,78%, содержания Fe_2O_3 от 0,73 до 0,07%, в среднем 0,22%; содержание Al_2O_3 от 0,18 до 1,52%, в среднем 0,43% (среднее из 29 анализов). Различают рыхлый песок „шаст“ и плотный в виде песчаника — „комовый“. „Шаст“ в свою очередь делится на несколько сортов (0,1, 2 сорта), то же деление имеет и комовый песок.

Саблинские силурийские пески (с. Захожье в 8 — 9 км. от ст. Поповка (и вообще в районе ст. Саблино) Окт. ж. д. Ленинградской губ.), мощность песков около 2 метров,

вскрыто — около 2 мет., частично разведанный запас — 55,000 т.; содержание SiO_2 колеблется от 99,74 до 96,62%; в среднем (из 14 анализов) 98,93%; содержание Fe_2O_3 от 0,26 до 0,02% (в среднем 0,21%); Al_2O_3 от 0,13 до 0,68% (в среднем 0,37%). Саблинским песком снабжаются, главным образом, заводы Ленинградской и Новгородской губ.

Часов Ярские третичные пески в 3 и более км. от ст. Часов-Яр Артемовского округа, мощностью до 4 метров, на глубине от 1 метра и больше. Снабжают Константиновские и др. близ расположенные стекольные заводы. Среднее содержание SiO_2 99,19% (отдельные анализы дают до 99,47% и минимум до 98,43%); содержание Fe_2O_3 от 0,05 до 0,63%, среднее (из 15 анализов) 0,21%; Al_2O_3 — от 0,00 до 0,45% (в среднем 0,25%).

Отдельные месторождения с высоким содержанием SiO_2 и низким Fe_2O_3 имеются: в Московск. губ. (Пушкино) — 99,21% SiO_2 и ниже при Fe_2O_3 от 0,26 до 0,00; в Саратовской губ. (м. Попова Гора) — 99,46% SiO_2 и 0,02% Fe_2O_3 ; ст. Александр. Донецкой губ. 99,16% SiO_2 и 0,14% Fe_2O_3 при 0,22% Al_2O_3 ; Фальково Черепов. губ. (99,24 до 94,50% SiO_2); Киев и Межигорье (99,20% SiO_2 и Fe_2O_3 от следов до 2,6%).

Из всех этих месторождений песок или непосредственно идет в варку или предварительно подвергается мойке, большею частью, в силу того, что при добыче нет надлежащего надзора за тем, чтобы в песок не попадали загрязнения от мелких прослоев глин, охристых частей и проч. При надлежащем надзоре и сортировке пески во многих случаях могли бы идти в дело и даже без предварительной промывки.

Из других месторождений, худших по качеству, следует упомянуть: Боровичские пески (Новгородск. губ.) с 97,00% SiO_2 , 0,87% Al_2O_3 и 1,54% Fe_2O_3 ; снабжают некоторые заводы С.-З. района; Хватовские: SiO_2 — 98,58%; Fe_2O_3 — 0,49%; идут на завод того же имени (Саратовск. губ., Вольск. у.); Торковичские в Ленинградск. губ.: SiO_2 — 97,16%; Al_2O_3 — 0,23%; Fe_2O_3 — 0,42% (средн. из 3 анализов); Балышевские Тверской губ.: SiO_2 — 98,76—96,81%; Fe_2O_3 — 0,13—0,10%; Al_2O_3 — 1,73—0,56%; аналогичны им по составу пески из Песчанино той же губ.; в Донецкой губ.: пески Каяла и Хопры с 97,99 и 97,50% SiO_2 , 0,25 и 0,36% Fe_2O_3 и 0,81—1,32% Al_2O_3 .

На Кавказе известны пески Эльдарова Тер. обл. с 97,20% SiO_2 , 0,48% Fe_2O_3 и 0,16% Al_2O_3 ; Дагогин с 97,92 до 95,66% SiO_2 , 0,93—0,52 Fe_2O_3 и 2,12—0,66% Al_2O_3 и др.

Для Урала надо упомянуть Воздвиженские пески (Пермской губ.) с 98,62% SiO_2 , 0,23% Fe_2O_3 и 0,97% Al_2O_3 .

В Сибири кварцевые пески встречаются на всем ее протяжении; начиная с Дальнего Востока до границ Урала. Наиболее известны пески в районе ст. Океанской, р. Амура, Нерчинска, Кругобайкальской ж. д. (прекрасного качества Харчинский песок), Минусинска (Сургутовский), Тюменский и т. д.

В Центрально-Промышленной области (Владимирской, Калужской, Тверской, Брянской и др. губ.), а также в Северо-Западной области (Череповецк., Новгородск. губ.), равно как в Белороссии и Полесье пользуются местными четвертичными песками, представляющими собою или оподзоленные горизонты четвертичных песков, или аллювиальные, эоловые, валунные и иные пески. Они отличаются непостоянством химического и механического состава; нередко высокие качеством прослои песков имеют лишь небольшую мощность и непостоянные, капризные условия залегания. Они идут для бутылочного, но также, после мойки и отсева, для столового и оконного стекла. К этим пескам следует отнести пески Турандинские (р. Чагодаша Череповецк. губ.), питающие Смердомский стек. зав. (мощность пласта до 4 метров, вскрыто 1—3 м.; 97,86% SiO_2 , 0,19% Fe_2O_3 и 0,42% Al_2O_3 , среднее из 11 анализов). Бел. Бычка (р. Чагодаша Черепов. губ. (мощность 0,1—0,3) с средним содержанием (из 13 анализов) около 0,53% Fe_2O_3 и 4,16% Al_2O_3 . И вот Бытошевские — мощность 0,25—1 м.; сод. Fe_2O_3 — 0,41%; Al_2O_3 — 1,38%; SiO_2 — 96,83% (среднее из 29 анализов); — они доставляют песок стекольным, заводам Мальцкомбината; Курловские Рязанск. губ. с 95,87% SiO_2 . Гусевские Владимирской губ. с содержанием SiO_2 97,31 до 92,06% и Al_2O_3 6,85 до 1,93% — снабжают Гусевские заводы; Великодворские Рязанской губ. питают заводы соответ. губ.; состав их 97,61—97,72% SiO_2 , 0,60—0,50% Fe_2O_3 и 1,68—0,26% Al_2O_3 ; Минские пески Белороссии, мощностью от 0,15 до 0,45 м. с содержанием SiO_2 от 90,58—95,94% и Fe_2O_3 — 0,50 до 1,1%. Волынские (по р. Случ) с мощностью от 1 до 2 м. при глубине залегания в 0,25 до 2 арш. и проч.

Т а б л и ц а 47.

Пески высокой степени чистоты.

По анализам, произведенным в лаборатории автора. Исключительно третичной формации.

№	Происхождение или назв.	Потери от прок.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ K ₂ O	SiO ₂ после прок.	Поставщик
		1	2	3	4	5	6	7	8		
1	Nievelstein I (Herzogenrath) . . .	0,04	99,89	0,03	0,01	0,008	—	—	0,01	99,83	Vereinigte Rhein-Westf. Kristallsandwerke m. b. H., Köln Hansahauss.
2	Welchenberg W. 6 b. Neuss a. Rh. .	0,06	99,80	0,03	0,05	0,010	0,10	следы	0,04	99,86	то же.
3	Dörentrup O. B. .	0,11	99,75	0,06	0,02	0,011	—	—	0,06	99,86	Dörentruper Sand- u. Tonwerke, A.-G. Dörentrup
4	Rh. G. H. C. . . .	0,6	98,86	0,03	0,96	0,012	0,02	—	0,06	98,92	Herkunft nicht bekannt.
5	Hohenbocka . . .	0,05	99,85	0,03	0,04	0,015	—	—	0,02	99,90	Weichelt u. Co., Dresden-A. Anton-Grafstrasse 8.
6	Merkstein-Worm b. Herzogenrath .	0,03	99,85	0,05	0,02	0,016	—	—	0,04	99,88	M. Owerdick Aachen.
7	Dobien b. Wittenberg	0,10	99,58	0,05	0,13	0,021	0,01	—	0,11	99,68	Deutsche Bodenschätze m. b. H., Halle a. S.
8	Nievelstein II. . . .	0,16	99,54	0,06	0,15	0,022	—	—	0,07	99,70	Vereinigte Rhein-Westf. Kristallsandwerke m. b. H., Köln. Hansahauss.
9	Frechen F. 6	0,15	99,67	0,06	0,04	0,023	0,01	0,01	0,04	99,82	Тот же, что в № 8.
10	Stellawerk	0,07	99,53	0,04	0,26	0,030	—	—	0,07	99,60	Stellawerk A.-G. Ratibor (Oberschl.).

То же в СССР разных формаций.

По анализам, произведенным в Ленинградском Керамическом Институте, Московском Эксперим. Институте Силикатов и других лабораториях при местных Вузах и Втузах.

1	Люберецкий	0,14	99,34	?	0,23	0,08	0,19	0,05	?	—	—
2	Латинский	0,08	99,63	?	0,08	0,03	0,17	0,09	?	—	—
3	Часовярский	0,13	99,24	не- обн.	0,36	0,07	0,13	сл.	?	—	—
4	Будский	0,18	99,62	?	0,09	0,06	сл.	—	?	—	—
5	Глуховецкий	0,49	98,14	?	0,60	0,07	0,63	сл.	0,04	—	—
6	Лопатинский Ряз. губ.	0,16	99,08	—	0,16	0,08	0,19	0,14	—	—	—
7	Зубцовский	0,35	98,68	—	0,85	0,05	0,14	сл.	—	—	—

Кварцевый материал, образующий песок, редко достигает такой степени чистоты, как пески указанных залежей. Большой частью, он содержит железо, глинозем, известь и т. п., а также в качестве включений составные части из первобытных пород, как полевой шпат, слюду, гранат, рутил, магнезит, известняк и т. д. По большей части, вместе с песком отлагались глинистые примеси. Последние можно удалить промывкой, ¹⁾ чем достигается существенное улучшение качества песка.

Т а б л и ц а 48.

Состав разных сортов песка, пригодных для оконного и белого полового стекла.

№	Происхождение	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O K ₂ O	Потеря от прок.	Аналитик
1	Bernsdorf, Sachsen	99,25	0,170+0,064 Mn ₂ O ₄	0,334	0,042	0,018	0,096	0,112	C. Bischof. 1880
2	Küssnacht; Schweiz	96,76	0,26	1,84	0,7	0,04	—	—	Dralle № 758
3	Büdingen	96,7	0,3	2,2	—	—	—	—	„ № 356
4	Odersand	98,78	0,31	—	—	—	—	—	C. Bischof. 1892
5	Frechen b. Köln a. Rh.	97,55	0,31	1,69	—	—	—	0,5	Dr. Ch. Dralle, R. Dralle № 462
6	dto	98,04	0,38	1,94	—	—	—	—	Dr. Ch. Dralle R. Dralle № 463
7	Skarkauer Kohlen werke	96,8	0,44	0,94	—	—	—	0,2	Dralle № 507
8	dto	97,05	0,44	2,31	—	—	—	0,2	„ № 512
9	Pola	97,5	0,37	0,93	1,07	—	—	—	Schwartz 1887
10	Nordeneyer Dünen- sand	98,0	0,34	0,66	0,7	0,36	—	—	„ 1887

Т о ж е в С. С. С. Р.

1	Ивот - Бытошевск. (Мальцевского района)	96,80	0,39	1,55	0,52	сл.	?	0,36	Керамич. Инст. в Ле- нинграде, Экспер. Инст Силикат. в Москве и др. лаборат.
2	Люберцкие менее чистые залежи	99,13	0,18	0,40	0,19	0,05	?	0,12	
3	Туриадинский Че- репов. губ.	96,60	0,17	0,96	1,26	0,61	?	0,61	
4	Путивильский	98,94	0,12	0,16	0,38	0,10	?	0,31	
5	Армавирский	91,98	0,15	2,77	0,30	1,55	1,51	1,74	
6	Пушкинский Моск. губ.	98,43	0,14	0,55	0,33	0,07	?	0,28	Т.О ₂ - 0,06
7	Уральский	98,77	0,25	0,50	0,12	—	?	0,27	

¹⁾ См. соответств. главу „Подготовка сырых материалов“. — Промывка песка.

²⁾ Песок, употреблявшийся для венецианских мозаичных стекол.

Таблица 49.
Пески каолиновые.

№	Происхождение	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O Na ₂ O	Потери от прож.	Рациональный анализ			Аналитик	Поставщик
									кварц	поп. шпат	глина		
1	Песок из Eisenberg'a (сырой)	97,21	0,19	1,21	1,21	1,21	1,21	0,12	93	—	7,00	Labor. f. Tonindustrie	Gössener Tonwerke G. m. b. H. Eisenberg S. A.
2	Песок из Eisenberg'a (промытый)	98,71	0,03	0,59	—	0,08	0,53	0,18	96	—	4,00	Störmer	то же
3	Песок из Eisenberg'a (светлосерый)	89,70	0,21	5,40	0,20	0,09	0,61	3,74	84,6	—	—	Bischof 1882	—
4	Песок для фарфора из Weissenbrunn'a близ Kronach'a	88,76	0,16	7,41	—	0,32	2,60	0,70	75,9	12,6	11,5	Labor. f. Tonindustrie 1884	—
5	То же (промытый)	93,57	0,23	4,01	—	0,60	1,40	0,20	—	—	—	Sprechsaal 1898	Amberger Kaolinwerke G. m. b. H. Hirschau
6	Кварцевый песок из Hirschau	92,71	0,33	4,38	—	—	2,33	0,51	81,34	13,78	4,88	Labor. f. Tonindustrie	то же
7	Martinroda a)	91,38	0,47	3,66	0,31	следы	3,49	—	—	—	—	Schott (см. стр. 59b)	—
8	" b)	94,00	мало	3,00	0,2	—	2,80	—	—	—	—	Sprechsaal-Katender	—
9	Песок для глазури из Carlshöhe	93,13	0,76	3,52	—	—	2,18	0,51	83,4	11,6	5,00	Ton-Ind.-Ztg. 793, 1896 г.	—
10	Песок для глазури из Fürstenwalde	87,07	1,52	6,50	0,34	0,20	2,3	2,07	74	10,7	15,3	то же 519	—

Во многих случаях просачивающиеся через песок гумусовые кислоты, обладающие восстановительной способностью и растворяющие железо, в большой мере способствовали очистке песка. Об этом ясно свидетельствуют третичные пески, часто залегающие под пластами бурого угля. Песчаные пласты в Дерентруппе пронизаны небольшими прослойками бурого угля. В общем, наилучшие для практики пески относятся к третичному периоду. Пески, залегающие под мощными торфяными болотами нашего времени, часто отличаются чистотой (см. напр. из Швергерского торфяного болота). Песок равнин также подвергался очищающему действию гумусовых кислот и зачастую является весьма чистым. Действием гумуса объясняется нахождение в песке органических примесей, своей окраской симулирующих присутствие железа. Примеси эти легко устраняются прокаливанием, и присутствие их в ничтожном, обычно, количестве совершенно безвредно.

Процесс выветривания, обычно, называемый каолинизацией, приводит к значительному уменьшению содержания железа. Поэтому в сыром каолине, являющемся продуктом выветривания полевого шпата, рядом с каолином находятся неразложившиеся кристаллы кварца. Если процесс выветривания сырого каолина совершенно закончился, и отсутствует слюда, то можно отмучиванием каолина получить вполне пригодный кварцевый материал. При незначительном содержании каолина песок непосредственно может идти в дело. Незначительная примесь глинозема к песку может в отдельных случаях оказаться даже полезной (см. стр. 72). Это относится к песку глазури и фарфора, поскольку они достаточно чисты по содержанию железа.

* В СССР каолиновые пески встречаются, преимущественно, на Украине, особенно в верхах Полтавского яруса. Как правило, эти пески дают прекрасный материал с малым содержанием железа, но слабо каолиновый, благодаря присутствию небольшого количества каолина. Типичным примером для них могут служить Киевские пески, где содержание SiO_2 колеблется от 99,20 до 96,53% при содержании Fe_2O_3 от 0,09 до 0,36% и Al_2O_3 от 1,75 до 0,24% (на основании 13 анализов).

В первые времена фарфорового производства подобные каолиновые пески подвергались промывке с целью добычи из них каолина для фарфора (напр. у Нейгауза в Золингене для исторической фабрики Фюрстенберг). Ныне, в этих же местах промывка, наоборот, ведется с целью удаления каолина и получения чистого кварцевого песка.

* Пески, как продукт искусственного отмучивания каолина, получают в СССР на Глуховском Райковском, Лозовиковском и др. заводах. Об их применении данных не имеется.

Из песчаников иногда также получается весьма чистый кварцевый песок. Германские каолиновые песчаники по отмучиванию дают годный для стеклоделия песок, принадлежащий к группе упомянутых каолиновых песков. Заслуживает внимания добыча песка для стеклоделия в Пенсильвании и Зап. Виргинии в Сев. Америке; встречающийся там в почти неисчерпаемом количестве белый песчаник по измельчению и промывке дает прекрасный песок. Близ Берклей-Спрингс ежедневно добывается около 1000 тонн песка высшего качества; состав его следующий: 99,889% SiO_2 ; 0,006% Fe_2O_3 ; 0,094% Al_2O_3 ; 0,011% CaO . В 150 милях восточнее лежит Балтимора, в 250 милях западнее—Питсбург.¹⁾

* Из песчаников в СССР употребляются „комовый песок“ Люберцов, представляющий собою относительно слабый песчаник, который нуждается перед употреблением в размоле.

¹⁾ Griensley. Glass Sand Industry in West Virginia Min. Ind. XVI, 465 (1907 г.).

Условия пригодности песка. В зависимости от происхождения песка, его состав подвержен значительным колебаниям. Стеклоделание интересуется, главным образом, содержанием в нем железа. Установить резкие границы пригодности песка для того или иного сорта стекла не представляется возможным, т. к. не легко поддаются учету такие факторы, как содержание железа в остальных сырых материалах, влияние стеклоплавильных горшков и возможность пользоваться обесцвечивающими материалами. Следует всегда иметь в виду, что масса кварца является преобладающей в сырых материалах. В большинстве стекол от $\frac{1}{2}$ до $\frac{3}{4}$ по весу составляет кремнезем. По этой причине содержание железа в песке приобретает главенствующее значение. Нижеприведенные данные могут служить приблизительным критерием пригодности песка ¹⁾.

Для хрусталя и оптического стекла, собственно, требуется абсолютное отсутствие железа. При высокой, однако, степени чистоты остальных сырых материалов песок, содержащий до 0,02% окиси железа, даст, если не блестящий, то во всяком случае удовлетворительный хрусталь.

Для листового стекла важны: назначение стекла и его толщина. Для очень толстого литого стекла необходим песок, содержащий меньше железа, чем для тонкого выдутого стекла. Для витража допускается, как предел:

Зеркальное литое стекло —0,2% Fe_2O_3 ,
Листовое дутое стекло —0,5% Fe_2O_3 .

В зеркалах окраска от железа дает себя чувствовать сильнее, ослабляя яркость цвета отражаемого предмета. Кроме того, в зеркале луч света проходит путь, равный двойной толщине стекла (туда и обратно), между тем, как через оконное стекло свет проходит только один раз. По этой причине для зеркал требуется песок, содержащий не более 0,1% Fe_2O_3 . Для обыкновенной белой посуды допускается до 0,5% Fe_2O_3 .

Однако, для всех названных сортов стекла нужно ставить себе целью достижение возможно бесцветного продукта. Только экономическая необходимость может оправдать допуск железа в указанных границах. Целесообразнее выбирать пески, более бедные железом.

Одинаково вредно присутствие железа в окрашенных стеклах, от которых требуется определенная чистота и выразительность цвета (окраски); здесь железо изменяет оттенок, сообщаемый стеклу другими красящими окислами.

Для бутылок и прочей простой посуды железо является главнейшим красителем. В целях экономии подобная посуда, по большей части, фабрикуется из богатых железом сырых материалов. Достигнутую таким образом окраску можно назвать естественной. Для такого рода изделий допускается содержание железа до 6%.

¹⁾ Приведенные данные предложены автором впервые в 1-м издании настоящего труда. Доказательством их приемлемости служит то, что эти данные включены Шпрингером в различные его работы, а также Цшиммером в его „Theorie der Glasschmelzkunst“.

Помимо химического состава песка, значение имеет еще величина его зерна. Чем оно меньше, тем легче совершается реакция с песком. Крупнозернистый песок может, отчасти, оставаться в стеклянной массе в неразваренном виде и служить причиной появления в стекле особого рода камня. С другой стороны, слишком мелкозернистый, несмотря на преимущество более быстрой его реакции со щелочами, представляется на практике мало выгодным, так как легко распыляясь, он при обычных способах перемешивания материалов, препятствует достижению равномерного смешивания. В результате получаются небольшие рыхлые богатые кремнеземом гнезда, весьма медленно растворяющиеся в стекле и вызывающие аналогичные „камням“ пороки стекла.

По Шпрингеру ¹⁾ (Springer) песок, идущий на плавку стекла в горшках, должен обладать величиной зерна не более 0,5 мм., а для ванной допускается до 1,25—1,5 мм. Им же приведены результаты просеивания песков. При этом, однако, не указывается диаметр проволоки сита, так что данные его относительно величины зерна следует признать преувеличенным. По Цшиммеру ²⁾ (Zschimmer) в среднем требуется величина зерна около 0,5 мм.

По И. Э. Адамсу ³⁾ (J. E. Adams) хороший песок без остатка должен проходить сквозь сито в 40 отверстий на дюйм² и полностью задерживаться ситом в 60 отверстий. Большинство американских песков

Т а б л и ц а 50.

Распределение зерен по величине в песках, употребляемых для стекловарения.

Задерживается ситом с числом отверстий	121 см. ²	250 см. ²	600 см. ²	900 см. ²	4900 см. ²	Сквозь сито 4900 см. ² проходит	Относительная поверхность в см. ² на 100 гр. песка.
Действительный просвет отверстия в мм.	0,667	0,533	0,300	0,213	0,100	—	
	%	%	%	%	%	%	
Nievelstein 1	0,1	1,6	67,5	6,2	23,5	1,0	3950
Welchenberg W. 6	—	—	38,5	3,1	56,1	2,3	5500
Dörentrup O. B.	0,2	3,4	40,0	12,0	43,0	1,4	4950
R. G. H. C. происход. неизвестн.	—	—	20,3	15,3	63,3	1,1	6050
Hohenbocka	—	—	27,3	6,5	65,5	0,7	5850
Merkstein-Worm	—	—	48,2	12,5	39,3	—	4700
Dobien	0,2	0,9	36,4	9,0	52,0	1,5	5100
Nievelstein II	1,0	2,6	50,4	4,8	41,2	—	4650
Frechen W. 6	—	0,2	32,3	5,8	61,3	0,4	5650
Stellawerk	0,4	4,8	53,8	5,6	34,2	0,8	4400

¹⁾ Glasindustrie - Kalender, 1924/25 г., 5. 18.

²⁾ Theorie der Glasschmelzkunst, II, стр. 54.

³⁾ The Glasindustry, 5, 121 (1924 г.).

Насколько это различие имеет значение для производства, вопрос пока открытый.

Даже при низком содержании железа песок может явиться причиной окраски стекла, благодаря присутствию в нем более редких примесей. Например, песок у Дейбена близ Дрездена, в котором Бишоф (Bischof) открыл лишь 0,027 и 0,05% Fe_2O_3 .

Рекомендуется, поэтому, в тех случаях, когда не имеется полного анализа, производить на данном песке пробные плавки и в небольших размерах.

Кремнистый туф (накипь) вплоть до настоящего времени не играет в Германии никакой роли в качестве сырого материала для стеклоделия. 15 лет тому назад в Таунусе были открыты обширные залежи чистого материала, который мог бы быть полезен для стекольной промышленности, но к добыче его не приступлено.

Кизельгур (инфузорная земля) очень мелкозернист и, как аморфный кварц, скоро растворяется в щелочах, чем облегчает реакцию. С другой стороны, эта же мелкозернистость является источником затруднений: заключенный в многочисленных порах воздух, выделяясь при нагревании, вызывает распыление шихты. Подобное же наблюдается при засыпке. Вследствие высокого содержания органических веществ, необходимо кизельгур до применения прокалывать.

Инфузорная земля (кизельгур) широко распространена в Северо-Германской низменности *). По только что указанным причинам, а также потому, что в тех же местах встречаются в достаточной степени чистые пески, кизельгур для стеклоделия не употребляется. Благодаря значительной скорости растворения он находит применение для фабрикации растворимого стекла и эмали.

Происхождение	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	Вода и органич. вещества	Аналитик
Обергоз (Люнебургская пустошь) верхний слой	87,86	0,73	0,13	0,75	10,71	Юнг, Керамика 1899 г. 24
То же нижний слой . . .	74,48	0,39	—	0,39	24,43	То же

Кремень (флинт), как сырой материал, близок по своим свойствам к кварцу. Преимущество его перед последним заключается в том, что он после обжига и быстрого последующего охлаждения становится очень рыхлым; кроме того легче сплавляется. В прежние времена кремень считался наиболее чистой формой кремнезема и употреблялся для оптического свинцового стекла (отсюда название и флинтглас). Употребление его в настоящее время можно объяснить одной лишь традицией, так как имеются пески несравненно более чистые, чем кремень. В стекольном производстве в настоящее время он едва ли находит применение. Огромное значение сохранилось за флинтгом, как за мате-

*) В СССР имеется огромное число месторождений: Симбирско-Пензенский район; губ. Калужская, Брянская; Украина; Зиновьевский окр., Подолия; Урал; Закавказье, Ахалцых и т. д.
Ред. пер.

риалом для шаровых мельниц, особенно, в тех случаях, когда измельчаемый материал необходимо уберечь от загрязнения железом, напр. в производстве дорогих сортов стекла, каменного товара и фарфора. О нахождении его в природе см. выше. Серовато-черные желваки, просвечивающие по раскалыванию, считаются чище совершенно прозрачных, часто окрашенных железом в желтый цвет.

* Кремень в промышленных количествах встречается в Московской губ. у с. Павлово, в Подольском у. близ г. Подольска; разработки кремня имеются в Тверской губ. у дер. Зубцово. На Украине лучшими кремнями считаются Часов-Ярские-Славянские, они идут для фаянсовых заводов Ц. Пром. района и в качестве кремневых галек.

Высшими по качеству считают кремни Подолки и окр. Каменец-Подольска, они потребляются для футеровки барабанов (состав: SiO_2 —86,01%, Al_2O_3 —0,99%, Fe_2O_3 —0,50, CaO —6,05%, влажность и потеря при прокаливании 6,71%, % стирания 0,33). В окр. Новороссийска и Туапсе собирают гальку довольно окатанную, самых разнообразных пород; окатанные кремни недавно обнаружены в районе мальцевских заводов в округе с. Бычки (Калужск. губ.).

Гальки кварцевые, диабазовые и гранитные обнаружены в районе Петрозаводска на берегу Ладожского озера.

Испытание песка лучше всего производить путем количественного анализа. Удаляют кремневую кислоту плавиковой, предварительно убедившись в абсолютной чистоте реактива, и в остатке определяют примеси. Для более чистых сортов песка берут навеску в 10 граммов и более. Точный количественный анализ следует рекомендовать уже потому, что только на этом основании становится возможным вести правильный расчет шихты.

Примесь глины узнается взмучиванием: 25—30 гр. песка тщательно взбалтывают в высоком цилиндре с 300—500 гр. воды. При отсутствии глины, вода над быстро оседающим на дно песком остается прозрачной. В противном случае, получается помутнение, и тем интенсивнее, чем больше в песке содержится глины. Данный опыт можно произвести и количественно подобно тому, как это делается при отмучивании глин. Рассмотрение песка в лупу, или лучше под микроскопом, позволяет распознавать темные, содержащие железо, примеси. Песок с умеренным содержанием железа принимает при прокаливании белый цвет; это происходит от выгорания органических примесей (см. стр. 216) и от помутнения, о котором выше было упомянуто (стр. 35), а потому не должно быть истолковано как отменная чистота. В песках с средним содержанием железа это помутнение может маскировать окраску и, таким образом, вводить в заблуждение.

Борная кислота.

Химич. формула B_2O_3 мол. вес: 70.

Употребляется в виде	Формула	Мол. вес	Потеря при плавлении %	Содержание B_2O_3 %	Точка плавления
Кристалл. водная борная кислота	H_3BO_3	62	45,2	54,	747°
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	382,3	47,2	36,6	

Значение борной кислоты для стеклоделия несравненно ниже кремневой. В виду того, однако, что она сообщает стеклу ряд весьма ценных качеств, применение ее в стекольном производстве приняло широкие размеры.

Первоначально наиболее известными источниками борной кислоты были вулканические местности, где выходящие из недр водяные пары увлекают с собою борную кислоту (лагуны маремм в Тоскане). Эта добыча, однако, в настоящее время играет лишь второстепенную роль в мировом производстве борной кислоты (около 3000 тонн). Еще менее внимания заслуживает содержащий борную кислоту минерал борацит, добываемый в германских калийных копях; добыча его достигает не более 100—150 тонн. Главнейшие источники борной кислоты находятся в Калифорнии и Чили; в них за 1907 год в общей сложности добыто 77000 тонн. Главным образом, ведется разработка минерала колеманита $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; затем следует упомянуть об улесксите, боронатрокальците $\text{CaNaB}_5\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и природной буре или тинкале $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Немалое значение принадлежит также турецкому месторождению пандермита $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в районе черного моря.

* В СССР бора встречается в Крыму и на Кавказе. На Керченском полуострове бора встречается в сопочных водах, грязях и некоторых нефтяных водах. Во время войны в 5 км. от г. Керчи был организован небольшой завод для получения бора и иода, который для этой цели использовал жидкую грязь и грязевые воды Бугананских и Тархановских сопкок; за год добывалось от 2 до 6 т. бору. За последнее время Геологический Комитет обнаружил на глубине 6 м. воды с содержанием бору до 90%, однако дебет вод незначителен, кроме того повышенное содержание бору (до 10%) оказалось и в глинах. На Кавказе бора обнаружена в различных минеральных источниках Кубанского и Ставропольского округов и в группе Пятигорска и др., однако практического значения эти находки не имеют. В Закавказье минеральные источники Карской области в окрестностях сел. Олыты заслуживают внимания: они выносят в числе других продуктов также и бор.

В СССР пока добычи бору нет. В 1912 г. ввезено было борных минералов и неочищенной бору 4.508 т.; в 23/24 г.—347 т.; в 24/25 г. 1.551 т., в 25/26 г. по импортному плану 2.126 т. всех боринокислых соединений. Переработка ввозимых борных минералов сосредоточена на: Буйском химическом заводе в Костроме, на Ленинградском Опытном заводе Института Прикладной химии, на Тентелевском заводе и некоторых других.

Сырьем служит ввозимый боронитрокальцит, с 42,50%—43,40% B_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,30—0,20%. Бора, выпускаемая Буйским заводом, содержит от 97—99% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и от 1 до 3% влаги. Силикатная промышленность потребляет ежегодно около 500 тонн бору.

Свойства борной кислоты. Борная кислота растворима в воде. Кристаллизуется в белых, со слабым блеском, просвечивающих, гибких и жирных на ощупь чешуйках, состав которых выражается формулой H_3BO_3 , или $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, с содержанием 54,8% ангидрида борной кислоты (безводной борной кислоты, трехокиси бора) и 45,2% воды. При нагревании борная кислота теряет воду и переходит в борный ангидрид B_2O_3 . В состав стекла входит лишь этот последний. Таким образом, из 100 весовых частей кристаллической борной кислоты в стекло переходит лишь 54,8 весовых частей. Борный ангидрид плавится около 600°, застывая в стекловидную массу. Последняя, однако, поглощает воду, растворяясь с выделением значительного количества тепла.

Свойство поглощать воду борная кислота проявляет также в стекле, когда содержится там в свободном виде; вследствие этого допустимое содер-

жание борной кислоты в стекле сравнительно ограничено (приблизительным пределом считается 12%, однако количество это, в значительной степени, зависит от остальных составных частей стекла). Борная кислота представляет собой более сильную кислоту, чем кремневая. В щелочах легко растворяется с образованием боратов; водный раствор ее, в значительной степени, подвержен гидролизу (см. стр.105—106). В водяных парах борная кислота летуча. Таким образом, при употреблении водной борной кислоты, испаряющаяся при плавлении вода увлекает с собой также борную кислоту. В результате возникают трудно поддающиеся учету потери, размер которых достигает нескольких %.

Борная кислота увеличивает легкоплавкость стекла и, в значительной степени, понижает его вязкость (см. стр. 123), благодаря чему облегчается выделение газов и, следовательно, очистка стекла.

О благоприятном влиянии борной кислоты на химические, механические и оптические свойства стекла сообщается в соответствующих главах.

В качестве сырых материалов для введения в стекло борной кислоты употребляются названные выше минералы при условии достаточной их чистоты. Рациональное применение их осуществимо только на основе точного химического анализа и постоянного контроля над каждой новой партией: только этим путем обеспечивается постоянный правильный состав шихты. Легче всего работать с определенными, имеющимися в продаже в весьма чистом виде, продуктами, именно: самой борной кислотой и ее натриевой солью—бурой. О применении свободной борной кислоты было сказано выше.

Бура имеет формулу $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и состоит, следовательно, из 36,6% борной кислоты, 16,2% окиси натрия и 47,2% воды. Из 100 весовых частей буры, таким образом, переходит в стекло лишь 52,8 весовых частей. Необходимо помнить, что с бурой в стекло вводится также окись натрия: в 100 частях буры—16,2 части окиси натрия, что соответствует 27,7 частям соды.

Бура плавится при 747° и по охлаждении с трудом кристаллизуется. Легко растворяется в воде.

Фосфорная и мышьяковистая кислоты в качестве кислотных стеклообразующих окислов играют весьма малую роль. Первая из них употребляется в качестве глушителя, вторая для осветления.

2. Сырые материалы, служащие для введения основных окислов.

Основные окислы, которые пригодны для стеклообразования, весьма разнообразны. Однако, на практике действительно применяется лишь небольшое их число. Сюда относятся, в первых, легкоплавкие и (к сожалению) легко растворимые щелочи, благодаря которым осуществляется возможность плавления массы при достижимых в печах температурах, и во вторых трудно растворимые увеличивающие стойкость стекла, как окиси кальция, стронция, свинца, цинка и бария.

Мы начнем со щелочей, среди которых калиевая и натриевая в течение столетий попеременно играли первенствующую роль. Стекла древних были натриевые. Более крупная по масштабу стекольная промышленность последующих веков, сосредоточившаяся вблизи лесных массивов, прибегала к получаемому из древесной золы поташу, как источнику щелочи. С введением в обиход каменного угля и зарождением содового производства калий оказался вытесненным натрием, значение которого еще более возросло с момента варки стекла непосредственно на сульфате без предварительного превращения последнего в соду.

Окись натрия.

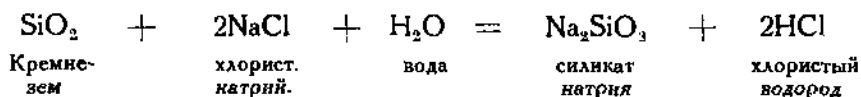
Химическая формула Na_2O . Мол. вес: 62,1.

Важнейшие соединения	Формулы	Мол. вес.	Потеря при стекловарении в %	Переходит в стекло в % Na_2O	Точка плавления
Сернонатриевая соль	Na_2SO_4	142,16	56,3	43,7	$884^\circ \pm 1$
„ „ кристалл	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,31	80,7	19,3	—
Сода кристаллическая	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286,25	78,4	21,6	—
„ кальцинированная	Na_2CO_3	106,10	41,5	58,5	853°

Наряду с кремнеземом и известью окись натрия является важнейшей составной частью технического стекла. В свободном виде окись натрия для стекловарения никогда не употребляется, но она дает целый ряд распространенных и легко получающихся солей, как хлористый натрий, сернонатриевая и угленатриевая.

Упомянутая выше бора также представляет собой соль натрия.

Хлористый натрий (каменная соль, поваренная соль) является самой распространенной растворимой солью щелочных металлов. Он составляет преобладающую по количеству часть растворенных в морской воде солей и при благоприятных климатических условиях может быть добываем из нее. В природе скопления этой соли образовались в местах, некогда покрытых морем и защищенных впоследствии выше лежащими напластованиями. Добыча из подобных месторождений производится отчасти путем горных разработок (каменная соль), отчасти выварочным способом (выварочная соль). Для стекловарения хлористый натрий не пригоден; он реагирует с кремнеземом только в присутствии водяных паров при высокой температуре; в результате реакции наряду с силикатом натрия получается хлористый водород.



Осуществление этого процесса сопряжено с столь огромными техническими трудностями, что становится почти невозможным.

В заводской практике некоторая доля натрия иногда вводится в шихту в виде хлористого соединения; делается это для облегчения процесса плавки, ибо NaCl плавится при сравнительно низкой температуре (около 800°). При небольших количествах не исключена возможность окисления хлористого натрия, благодаря действию находящихся в генераторном газе паров воды. Для значительных количеств это, однако, не доказано. Кроме того, хлористый натрий сильно испаряется при температуре в 1000° ; при 1450° кипит, при чем в отсутствии водяных паров не разлагается даже при 2000° . Ввиду этого, совершенно ускользает от расчета то количество натра из хлористого натрия, которое действительно участвует в стеклообразовании. Следует, поэтому, избегать применения подобного рода трудно контролируемого плавня даже в небольших количествах. Хлористый натрий, однако, приобретает большое значение в качестве исходного продукта в производстве соды и сульфата.

Сернонатриевая соль (Глауберова соль). С серной кислотой натрий образует соль, имеющую формулу Na_2SO_4 : сернонатриевую, точнее, безводную сернонатриевую соль. Из водных растворов при соответствующих условиях сернонатриевая соль выделяется в кристаллах моноклинической системы, содержащих 10 молекул воды: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, или 44,11% Na_2SO_4 и 55,89% H_2O . Этот вид сернонатриевой соли носит название глауберовой соли ¹⁾. Из указанных двух солей, безводной и содержащей кристаллизационную воду, последняя неустойчива выше $32,8^\circ$.

При растворении глауберовой соли в воде растворимость с повышением температуры вначале увеличивается и достигает максимума при $32,8^\circ$, когда в растворе находится 325 граммов кристаллической водной соли на 100 граммов воды. Если такой насыщенный раствор нагреть выше $32,8^\circ$, то вся соль превращается в безводную, и ее растворимость с этого момента принимает присущую этой соли закономерность, именно растворимость падает с повышением температуры. При выпаривании раствора сернонатриевой соли при температуре выше 33° выпадают небольшие ромбические октаэдры безводной соли. Впрочем, кристаллизационная вода водной соли даже при обычной температуре обладает столь значительной упругостью пара, что испаряется в сухом воздухе: кристаллы теряют воду, „выветриваются“. С другой стороны безводная соль поглощает воду, превращаясь в водную. Последнее обстоятельство необходимо иметь в виду в случае продолжительного хранения на складах запасов сульфата.

В стекольном производстве применяется исключительно безводная соль. Она плавится при 884° без разложения. В интервале между комнатной температурой и температурой плавления, именно при 240° , существует точка превращения (см. об этом стр. 33) ромбической соли в триклиническую ²⁾. Этот переход сопровождается тепловым эффектом, в 1,7 раза

¹⁾ Часто встречающееся название „безводная глауберова соль“ вместо „безводный сульфат“ является неточным и служит причиной недоразумений. Глауберовой солью наз. только водная соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$.

²⁾ В о к е, Z. f. anorg. Chem. 50, 355 (1906 г.).

превышающим теплоту плавления¹⁾. Этим обстоятельством объясняется поведение „щелока“ (хальмоза) при быстром остужении. Сернонатриевая соль, хотя и менее летуча, чем NaCl все же заметно испаряется при высоких температурах. Хр. Дралле (Ch. Dralle) после 7—8 часового нагревания до 1000° мог установить значительные потери в весе. Этим, отчасти, объясняется потеря щелочей при варке и образование богатых сернокислыми солями налетов в дымоходах.

При более высоких температурах происходит расщепление на $\text{SO}_2 + \text{O}$ (по Коббу (Cobb) при $1200^\circ\text{—}1220^\circ$); с дальнейшим повышением температуры эта реакция усиливается. Разложение сульфата кремнеземом происходит чрезвычайно медленно. Ускоряется она, главным образом, в присутствии угля и других восстановителей. Более подробно об этом будет сказано в гл. III (плавка).

Здесь же укажем только на потерю в весе, которую претерпевает сульфат в процессе плавки.

Сернонатриевая соль состоит из 43,7% окиси натрия (Na_2O) и 56,3% серного ангидрида (SO_3). В стекле остается только окись натрия. Таким образом, из 100 загруженных в шихту весовых частей сульфата в стекло переходят только 43,7 вес. частей, или же для введения в стекло 1 весовой части окиси натрия необходимо загрузить в шихту 2,28 в. ч. сульфата; если сульфат не 100%-ный, отношение это, разумеется, следует соответственно увеличить.

Перейдем теперь к рассмотрению сульфата как естественного (встречающегося в природе), так и получаемого искусственно.

Сернокислый натрий весьма распространен в природных водах, особенно в воде морей и многих внутренних озер. Добываемая из этих источников соль может непосредственно употребляться для стекловарения, хотя непостоянство состава причиняет большие затруднения (см. Lunge, Handbuch d. Sodaindustrie, т. II).

Не лишено значения добывание сульфата из маточных растворов на солеварнях и из осадочных морских бассейнов, а также основанный на том же принципе способ получения из поваренной соли и кизерита, остающегося после выщелачивания калиевых солей. Во всех этих случаях растворы, содержащие магниевую и поваренную соли, охлаждают ниже -3° , причем оседает кристаллическая глауберова соль. Последняя содержит еще хлористый натрий и серномагниевую соль. Выпариванием раствора полученной соли получается высококачественный безводный сульфат, почти не содержащий железа. Средний состав его по Лунге (Lunge) выражается следующим обр.:

Кальцинированный сульфат	Прима	Второй сорт
Сернокислого натрия	97	94
Сернокислого кальция	1,1	1,1
Хлористого натрия	1,6	2,5
Нерастворимого остатка	0,3	2,2
Окиси железа	0,04	0,07

¹⁾ Hüttner und Tamann. Там-же, 43, 215 (1905 г.).

* СССР наиболее богата месторождениями глауберовой соли. Последняя встречается в Закавказье, на Кавказе, в Южной части Томской и Енисейской губ., в Забайкалье и других местах.

В Закавказье глауберова соль находится в Карабугазском заливе, в горах Кюрен Даг и в Мервском оазисе. В первом в зимние месяцы (с декабря по март) происходит садка соли, которая в громадных количествах выбрасывается на расстояние, примерно, до 300 метров от берега; несколько миллионов тонн осаждается ежегодно на дне залива. Соль исключительно чистая. Обезвоженная соль имеет след. состав: Na_2SO_4 —96,09—99,93%; NaCl —0,03%; SiO_2 —0,02—0,04%; H_2O —0,05—0,6%; CaSO_4 —сл.—1,83%; MgSO_4 сл.—1,66%.

За последние 2—3 года выбросы эксплуатируются трестом Туркменсоль на мысе Умчал, на территории ТССР. Количество получаемого сульфата (обезвоженной соли) в $2\frac{1}{2}$ раза меньше. Добытый мирабилит с места добычи подвозится на лодках до пролива; далее идет выюками через косу и на судах по морю до Баку. Обезвоживание происходит на месте добычи естественным путем. Водная соль при испытании показала влаги 48,1% и сульфата 51,9%. Залежи тенардита (Na_2SiO_4) разрабатываются между станциями Узун-су и Казанджи. Пласт глауберовой соли обнажается в оврагах на глубине 10 и более метров. Цвет соли от белого до темного, соль мутная и непрозрачная. Состав лучших сортов: Na_2SO_4 99,93%. Запасы свыше 300.000 тонн.

До войны добыча глауберовой соли производилась на Сев. Кавказе на Баталпашинских озерах, в 24 км. к востоку от Баталпашинска и в 60 км. от ст. Невинномыской; состав соли 96,94—98,82% Na_2SO_4 , 1,49—1,26% NaCl , 0,31% нерастворимого остатка и 0,15% H_2O .

В Закавказье глауберова соль разрабатывается близ ст. Мухравани, в 30 км. от Тифлиса (42,10% Na_2SO_4 , 55,47% H_2O и 0,73% SiO_2 и Fe_2O_3).

В Сибири в Минусинском уезде наиболее богаты солью озера Тусколь, Конголь и Варчее. Первые два озера расположены в 4 км. от Копьево-Ачинско-Минусинской ж. д.

Состав озера Тусколь: 43,30% Na_2SO_4 , 55,85% H_2O , 0,14% NaCl , 0,34% CaSO_4 и 0,20% нерастворимого остатка. Запасы их около 1,64 милл. тонн. Озеро Варчее эксплуатировалось до войны: запасы до 3 миллионов тонн. Состав 40,10% Na_2SO_4 и 1,55% нерастворимого остатка, кроме того 0,56% CaSO_4 , остальное вода.

В Алтайском округе особенно богаты солью Мармышанские озера с общим запасом 2,36 милл. т. глауберовой соли и 0,37 милл. т. тенардита. В 900 годах тенардит добывался до 5.000 т. в год для нужд содового Барнаульского завода.

Из большого числа озер в Забайкалье эксплуатируется на глауберовую соль Селенгинское озеро (в 3 км. от тракта Верхнеудинск—Троицкосавск). Запасы мирабилита не менее 3 милл. тонн при толщине до 4 метров. Содержит 40,98% Na_2SO_4 и 58,63% H_2O . Летом и осенью добыча ведется черпаками, зимой проморозкой шурфов и разработками в сторону. Ежегодно добывается в среднем свыше 2.000 тонн.

На Киранском озере глауберова соль получается из отбросов при добыче поваренной соли, а также соды.

До мировой войны разрабатывались еще Алганские горькосоленные и гуджирные озера в 20 км. от г. Баргузина.

Вследствие низкого содержания железа сульфат из калийных промыслов охотно применяют для стеклоделия. Производство его, однако, обходится дорого и довольно ограничено по своим размерам.

В последнее время разрабатывается новый способ, дающий продукт весьма высокого качества. На доменном заводе в Любеке из отбросов при металлургических процессах получают содержащие сернонатриевую соль растворы; после очистки последних, в особенности, удаления из них железа, они подвергаются обработке подобно маточным рассолам на калийных промыслах и солеварнях. Имеющиеся в изобилии доменные газы являются очень дешевым топливом, позволяющим производить совершенную сушку полученного сульфата ¹⁾. По-

¹⁾ Kerpeler, Sprechsaal, 57, 438 (1924 г.).

лучаемый таким образом сульфат весьма дешев и отличается высокой степенью чистоты. Произведенный в лаборатории автора анализ дал следующие результаты:

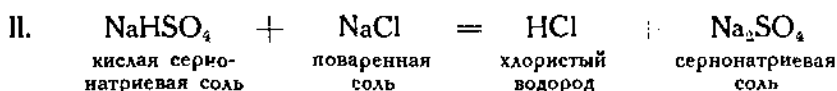
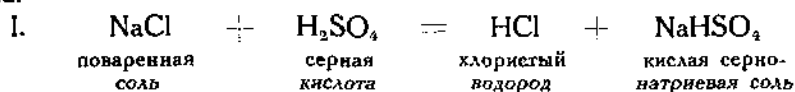
97,48%	Na_2SO_4
0,13 „	Na_2SO_3
0,27 „	K_2SO_4
0,23 „	NaCl
0,35 „	CaCO_3
0,0020%	Fe_2O_3
1,49%	влаги

Такой состав соответствует содержанию стеклообразующих окислов:

42,62%	Na_2O
0,15 „	K_2O
0,21 „	CaO

Самый распространенный способ получения сульфата основан на реакции между хлористым натрием и серной кислотой.

Способ этот распадается на 2 определенно не разграничиваемых процесса:



Для каждой из этих реакций требуются особые условия температуры и состояния реагирующих тел: реакция I протекает при умеренной температуре и в жидкой среде; поэтому ведут ее в сосудах из плотных металлов (железа или свинца); реакция II совершается при высокой температуре и приводит к образованию в печи твердого продукта; ведут ее непосредственно на поду печи из неплотного огнеупорного материала.

Отсюда получают следующие источники загрязнения сульфата: нечистая поваренная соль; нечистая серная кислота; продукты разведения сковород при реакции I; осколки шамота из печи — при реакции II. Для получения весьма чистого сульфата необходимо взять чистую соль и свободную от железа серную кислоту. Из железных сковород в сульфат попадает железо, поэтому приготовленный в такой посуде продукт содержит больше железа, чем полученный в свинцовой посуде ¹⁾.

Сульфат из свинцовых сковород содержит: 0,013—0,041% Fe_2O_3
 „ „ железных „ „ 0,094—0,18% Fe_2O_3

Описанный способ получения сульфата требует применения готовой серной кислоты. Известна, однако, реакция, при которой сернистый ангидрид, продукт сгорания серы или сернистых металлов, в смеси воздуха и водяных паров, непосредственно превращают хлористый натрий в сульфат по следующей реакции:

¹⁾ O st. Zeitschr. f. angew. Chem. 1896 г. 11.

$4\text{NaCl} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCl}$: поваренная соль + сернистый ангидрид + кислород (из воздуха) + водяные пары = сульфат + хлористый водород. При 300° эта реакция протекает с измеримой скоростью. Она интересна в том отношении, что объясняет образование богатых сульфатом налетов в дымоходах и трубе; сульфат этот образуется из улетучивающегося хлористого натрия и содержащих SO_2 , O_2 и H_2O отходящих из работающих на сульфате печей газов. В технике эта реакция осуществляется в способе Харгривеса (Hargreaves). Огромное преимущество этого способа заключается в том, что сульфат не загрязняется железом. Приготовленный по этому способу из чистой поваренной соли сульфат почти совершенно свободен от содержания железа. Сульфат Харгривеса, поэтому, охотно употребляют на Ланкаширских заводах зеркального стекла. „Société de Manufactures de Glaces et Produits chimiques, St. Gobain“ владеет заводом для производства сульфата по способу Харгривеса в Шони (Chauny) в департаменте Эси (Aisne). В Германии только два завода работают по этому способу: в Штольберге близ Аахена (Rhenania Ver. Chem. Fabriken) и в Рейнау близ Мангейма (Акц. О-во Theodor Goldschmidt).

Оценка и испытание сульфата. Хороший сульфат имеет белый цвет, в крайнем случае, с легким зеленовато-желтым оттенком; он должен быть мягким и рыхлым. Крупные комья с кристаллическим ядром указывают на неполное разложение хлористого натрия. Содержание Na_2SO_4 должно достигать 95—97%. В качестве загрязняющих примесей встречаются: серножелезная соль, поваренная соль, свободная серная кислота, гипс. Содержание железа для зеркального стекла допустимо в количестве до 0,02%. Поваренная соль и свободная кислота являются ненужным балластом: они испаряются в печи. В хорошем сульфате не должно содержаться более 0,5% поваренной соли и 1% свободной кислоты (SO_3). Гипс благоприятствует образованию накипи на стекле. Содержание его в количестве, превышающем 0,5%, недопустимо.

1. Для определения железа растворяют в воде 10—50 граммов сульфата и восстанавливают соли окиси железа сероводородом, который, затем, вытесняют пропусканием при кипячении угольной кислоты, титруют децинормальным раствором хамелеона (для чистых сортов сульфата следует употребить $1/20$ нормальный раствор), пользуясь длинной с мелкими делениями бюреткой.

2. Свободная кислота определяется следующим образом: 20 граммов сульфата растворяют до объема 250 см.³, берут пипеткой 50 см.³ этого раствора, прибавляют метил-оранж и титруют нормальным раствором едкого натра до нейтрализации. Один кубический сантиметр щелочи соответствует одному проценту SO_3 .

3. Для определения хлористого натрия берут пипеткой из раствора, служившего для определения свободной кислоты 50 см.³, прибавляют необходимое для нейтрализации количество нормального едкого натра, затем несколько капель раствора хромовокалиевой соли и титруют децинормальным раствором азотносеребряной соли до перехода желтого цвета раствора в розовый. Из израсходованного числа кубиков AgNO_3 следует вычесть 0,2 см.³, количество, потребное для того, чтобы вызвать окраску. Один см.³ соответствует 0,146% NaCl .

4. Содержание сернонатриевой соли определяется следующим путем: растворяют 1 грамм сульфата и из раствора осаждают кальций, железо и алюминий последовательным прибавлением хлористого аммония, аммиака и щавелево-аммониевой соли. После нагревания филь-

труют, прибавляют к фильтрату несколько капель серной кислоты и выпаривают в платиновой чашке досуха, после чего, прибавив немного сухой углеаммониевой соли, прокалывают и взвешивают. Из найденного веса следует вычесть перечисленное на Na_2SO_4 ранее определенное содержание хлористого натрия (1 см.³ израсходованного раствора серебра = 0,001774 гр. Na_2SO_4). Если присутствует магний, его определяют обычным путем в виде фосфорно-кислой соли; найденное количество магния соответственно вычитается из веса остатка от выпаривания. Остаток соответствует содержанию Na_2SO_4 в одном грамме сульфата.

Сода. Сода есть углекислая соль ок. натрия; ее формула: Na_2CO_3 . Различают „кристаллическую соду“ с 10 молекулами кристаллизационной воды на одну молекулу Na_2CO_3 и безводную, „кальцинированную соду“, отвечающую формуле Na_2CO_3 . Условия растворимости аналогичны условиям растворимости сернокислой соли.

Практическое значение имеет десятиводная кристаллическая сода и получаемая при ее „обезвоживании“ кальцинированная. Кристаллическая сода выветривается даже при умеренной температуре; выше же 12° только в очень сухой атмосфере. Кальцинированная, напротив, при этих температурах поглощает влагу из умеренно влажного воздуха. Это обстоятельство имеет огромное значение при хранении соды на складах ¹⁾, в особенности в прибрежных странах с очень влажной атмосферой. В стекольной промышленности исключительно кальцинированная сода, содержащая 58,53% Na_2O и 41,47% CO_2 . Сода плавится при 853° Ц. При этой температуре начинается заметное отщепление угольной кислоты $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$; с повышением температуры разложение усиливается ²⁾.

Как известно, упругость пара жидкости повышается с возрастанием температуры. То же самое происходит с упругостью летучей составной части диссоциирующих соединений: она тоже растет с увеличением t° . Для соды это изменение упругости измерено Лебо ³⁾ (Lebeau), получившим следующие значения:

Температура	700°	730°	820°	880°	999°	1010°	1050°	1080°	1100°	1150°	1180°	1200°
Давление CO_2 в мм. ртутного столба . . .	1	1,5	2,5	10	12	14	16	19	21	28	38	41

Упругость диссоциации, в случае соды, следует понимать в том смысле, что разложение этой соли возможно лишь тогда, когда парциальное давление углекислого газа в окружающем пространстве меньше упругости диссоциации этого же газа из соды при данной температуре. Таким образом при 1200° сода будет разла-

¹⁾ О влиянии хранения на складе см. Яффе (Japhe), Sprechsaal 56, 393 (1923 г.) — а также в главе 3: хранение сырых материалов.

²⁾ Lebeau, Compt. Rend. 137, 1255 (1903 г.).

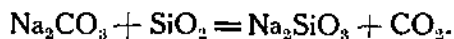
³⁾ Состав русского сульфата, применявшегося в стекол. промысл. в 1926 г. "по данным „Продасиликата“:

	Мин.	Макс.		Мин.	Макс.
Na_2SO_4	54,0	96,6	SO_3	0,3	0,8
Al_2O_3 и Fe_2O_3	0,1	0,3	H_2O	1,2	43,7
NaCl	0,4	1,4	Нераств. ост.	0,5	0,7

Ред. перев.

гаться только при условии содержания CO_2 в дымовых газах меньше $\frac{41}{760} \cdot 100^1) = 5,4$ объемных процентов. В атмосфере дымовых газов нормального состава, содержащих 13 объемных процентов CO_2 (парциальное давление $\frac{13}{100} \cdot 760 = 98,8$ мм. ртутного столба), сода при 1200° совершенно устойчива. Для разложения соды в такой атмосфере необходимо увеличить упругость диссоциации CO_2 выше 98,9 мм., что, судя по приведенным цифрам, может наступить при температуре порядка 1300° .

Угольная кислота является слабой кислотой; ее соединение с окисью натрия непрочное; благодаря своей летучести (газообразна при обыкновенной температуре) она полностью вытесняется из щелочных солей нелетучей кремневой кислотой, несмотря на слабо выраженный кислотный характер последней ²⁾).

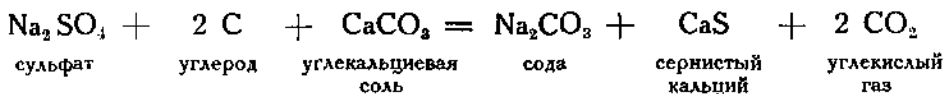


При этой реакции в состав стекла входит лишь окись натрия, именно только 58,53 части из 100 вес. частей соды. Следовательно, для введения в стекло 1 в. ч. окиси натрия необходимо отвесить 1,708 в. ч. кальцинированной соды. При замене сульфата содой следует взамен 2,28 в. ч. сульфата отвесить 1,708 в. ч. соды, или взамен 1 в. ч. сульфата 0,75 в. ч. соды.

Сода встречается также в природе: во многих материковых водах, в содовых озерах Венгрии, Египта и Центральной Африки, равно и в степях *). Разрабатывается природная сода преимущественно в Египте, Мексике и Сев. Америке. Природная сода не бывает высокопроцентной, но более или менее загрязнена поваренной солью, сульфатом и др. солями. Это необходимо учитывать при ее применении **).

В прежнее время важным источником добывания соды служила зола растений, произрастающих на берегах морей, соленых озер и в солончаковых степях. Эти растения в отличие от других ассимилируют вместо калия натрий, и зола их богата содой. В настоящее время этот источник соды в Европе совершенно утратил свое значение.

Получение соды прежде велось по способу Леблана (Leblanc). Поваренная соль упомянутым выше образом превращалась в сернонатриевую, которая затем прокаливалась со смесью угля и углекальциевой соли. В результате получается сода и сернистый кальций.



Сода легко растворима в воде, сернистый кальций, напротив, не растворяется. Выщелачиванием продукта реакции („сода сырца“) полу-

¹⁾ Весь объем газов находится под давлением в 760 мм.

2) Подробнее об этом см. в разделе: „Процессы плавки“, глава 3.

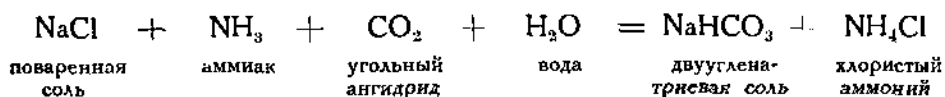
^{*)} Равным образом в Сибири: Петуховские озера Омской губ.; Киранское озеро в Бурятия-Монголии и Доронинское в Забайкалье, недалеко от г. Читы. Ред. перев.

^{**}) Анализ вымороженной соды из Большого озера (группа Петуховских—см. выше) дал следующие результаты: Na_2CO_3 —96,10; Na_2SO_4 —0,30; NaCl —0,36; H_2O —3,20. Продукт, как явствует из анализа, довольно чистый.

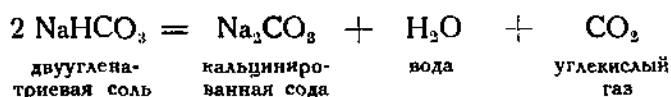
См. Керам. и стек. 1926 г. № 1, стр. 62. Ред. дерев.

чают раствор, из которого выкристаллизовывается сода. Такой продукт содержит, однако, серу, вызывающую в стекле желтую окраску. Очистка соды достигается пропусканием через раствор углекислого газа. В настоящее время способ Леблана совершенно вытеснен процессом Сольвея (Solvay), или т. н. аммиачным методом. В заводской практике встречаться с Леблановской содой не приходится.

При аммиачном способе приготовления соды исходят из крепких растворов поваренной соли, в которые под давлением вводят аммиак и угольный ангидрид; при этом из хлористого натрия образуется хлористый аммоний и двууглекислый натрий.



Хлористый аммоний остается в растворе. Кислая угленатриевая соль, как мало растворимая, выпадает. При прокаливании она распадается на кальцинированную соду, воду и углекислый газ:



Фабрикуемая в настоящее время аммиачная сода отличается чистотой; только в незначительной степени она загрязнена хлористым натрием. Свеже приготовленная может считаться 98-процентной чистоты. С течением времени способ настолько усовершенствовался, что он не только вытеснил способ Леблана, но вызвал также значительное понижение цен на соду. В момент открытия аммиачного способа (начало 60 годов 19. в.) тонна соды стоила 400 марок, а накануне войны 1914 г.—меньше 100 марок.

Сода, пригодная для стекловарения. Для стекольного производства требуется, по возможности, высокопроцентная, не содержащая железа сода.

Железо определяется следующим образом: 5 гр. соды растворяют, нейтрализуют свободной от железа серной кислотой и восстанавливают сероводородом, который затем вытесняется пропусканием CO_2 сначала на холоду, потом при нагревании. Не прекращая пропускания этого газа, раствору дают остыть и затем титруют $\frac{1}{20}$ нормальным хамелеоном; $1 \text{ см.}^3 = 0,086\%$ окиси железа. Для очень чистых сортов применяют тонкие бюретки с мелкими делениями и малым просветом выпускного отверстия.

Хлористый натр определяется, как при сульфате, титрованием посредством раствора азотно-серебряной соли.

Сернонатриевая соль определяется осаждением серной кислоты из серноокислого раствора посредством хлористого бария.

Содержание хлористого натрия не должно превышать $1,5\%$; сернонатриевой— $0,3\%$. Незначительные отступления вверх не имеют значения, но большие количества часто вызывают образование хальмоза.

Содержание угленатриевой соли определяется титрованием нормальной кислотой в присутствии метилоранжа в качестве индикатора. Для анализа растворяют навеску в 2,65 гр. и титруют, не отфильтровывая, 1 см.^3 нормальной кислоты $= 2\%$ Na_2CO_3 . Те примеси к соде, которые в реакции

стеклообразования не участвуют, не влияют на этот титр, почему он и является основой для расчета шихты. Как указано выше, при продолжительном лежании, сода, в зависимости от срока и способа хранения, а также от атмосферных условий, поглощает большие или меньшие количества влаги, а поэтому необходимо чаще повторять титрование, и, в зависимости от результатов, изменять состав шихты. Повышение содержания воды сказывается в образовании комьев и спекании соды ¹⁾.

Сульфат или сода? Применению сульфата в стеклоделии в свое время значительно способствовало усовершенствование печей, явившееся следствием введения регенеративного принципа Сименса (Siemens). Производство соды по аммиачному способу в тот момент находилось еще в зачаточном состоянии и не успело проявить свое влияние на удешевление продукта. Между тем, исходным материалом для способа Леблана служил сульфат, для превращения которого в соду-сырец и дальнейшего получения из последнего годного для продажи продукта требовался ряд операций. По этой причине, разница в цене соды и сульфата была огромна. При таких условиях возможность отказаться от употребления для варки стекла соды и заменить ее сульфатом явилось огромным достижением. К тому же в то время количество стекольных заводов было незначительно, а промышленная гигиена находилась в зачаточном состоянии; вопрос о заражении воздуха образующейся при варке стекла на сульфате сернистой кислотой вовсе не поднимался. Экономические выгоды были столь значительны, что применение сульфата для варки стекла как в ваннах, так и в горшковых печах (для бутылочного, оконного и зеркального стекла), стало широко развиваться.

Вскоре, однако, условия, благоприятствовавшие введению сульфата, существенно изменились. Исчезло производство соды из сульфата; цены упали настолько, что та разница в стоимости, которая в свое время являлась решающей в пользу сульфата, давно исчезла. Тонна последнего обходится в настоящий момент в 70—80 марок, тонна же соды 115—125 марок. Но для введения в стекло определенного количества окиси натрия приходится брать сульфата в $\frac{3}{2}$ больше чем соды. Т. о. сода для замены одной тонны сульфата содой (считая на Na_2O) обходится всего лишь в 77—83 марки. По отношению к весу полученного стекла сульфат, следовательно, не на много дешевле соды; вдобавок при варке на соде расходуется меньше топлива. Потребная для разложения соды теплота, меньше чем для сульфата и, что гораздо важнее, реакция между кремнеземом и сульфатом протекает при гораздо более высокой температуре, совершается значительно медленнее и требует более продолжительного и интенсивного нагрева, так что выгода от сравнительной дешевизны сульфата уничтожается соответственно повышенным расходом топлива.

¹⁾ Состав советской соды, выпускаемой заводами „Химугля“ и „Севхимтреста“. В сухом виде:

	мин.	макс.		
Na_2CO_3	92,92	— 99,33	Fe_2O_3	0,00 — 0,07
NaCl	0,08	— 1,31	Al_2O_3	сл. — 0,02
CaCO_3	0,00	— 7,07	Na_2SO_4	0,00 — 0,41
MgCO_3	0,00	— 0,33	Нераствор. ост.	0,02 — 0,94

Средняя влажность около 7%, но иногда доходит до 20%. Ред. перев.

Сказанное не меняется в сколько-нибудь заметной мере от того, что только незначительная часть (10—15%) всего расходуемого топлива идет на варку стекла: ведь с одной стороны главным источником потерь в стеклоплавильных печах является лучеиспускание, а эта потеря относительно понижается ускорением варки и понижением температуры в печи; с другой стороны, большая разность между температурой массы и максимальной температурой пламени увеличивает количество тепла, идущего на плавку. Именно эта разность температур является существенной в смысле размера полезного использования тепла. Хотя экономия топлива от варки на соде и не прямо пропорциональна уменьшению теплоты разложения, но все же сода в этом смысле гораздо выгоднее. Связанная с употреблением соды экономия угля в 5—15% компенсирует указанную выше разницу в ценах сульфата и соды. Опыт показывает, что экономия до 15% вполне достижима и, следовательно, сода может конкурировать с сульфатом. К этому следует прибавить ряд других преимуществ соды. Понижение температуры плавления выгодно отражается на печи; очистка совершается легче, ибо почти отсутствует образование „щелока“ и пены, столь обильные при сульфате. Одним словом, весь процесс варки значительно упрощается.

Это положение оспаривается многими специалистами. По их мнению сульфатная шихта интенсивнее „работает“, „перемешивается“; это следует понимать в том смысле, что такая шихта обильно выделяет газ, благоприятствуя этим осветлению. Это не лишено основания. Но, так как чисто содовые шихты, как показывает многолетний опыт, также допускают хороший провар, следует полагать, что при надлежащем ведении процесса варки чистое стекло будет получаться даже на тех заводах, которые до сих пор исключительно работают на сульфате. К тому же можно достигнуть того же результата лишь незначительной примесью сульфата к соде.

С точки зрения общественных интересов весьма желательно исчезновение сульфата из обихода стекольных заводов, так как это значительно смягчит вредное действие дымовых газов. Во всех тех случаях, когда варка на соде обойдется не дороже, чем на сульфате, представляется бессмысленным выпускать в атмосферу сернистые газы и отравлять ими окрестности.

До войны стекольная промышленность ежегодно потребляла около 150.000 т. сульфата и, следовательно, непроизводительно тратила 56.000 т. серы, или, если пересчитать на пирит, служащий сырьем для производства серной кислоты, 125.000 т. пирита, причиняя в то же время несомненный ущерб общественному здоровью. В деньгах это означало потерю от 3 до 4 миллионов марок ежегодно, не говоря уже о том, что деньги эти уходили за границу, так как $\frac{1}{3}$ потребности Германии в пирите покрывались ввозом извне.

Аммиачный способ производства соды, напротив, потребляет материалы, имеющиеся в изобилии в Германии,—как-то каменную соль, уголь и известняк. Сказанное относится, разумеется, только к сульфату, получаемому из каменной соли и серной кислоты. Сульфат, добытый из калийных копей, а также Любекский, для своего получения серной кислоты не требуют. Естественно, что полная замена сульфата содой не могла бы не отразиться на состоянии химической промышленности. Но последняя всегда с успехом приспособлялась к подобного рода переменам в производстве и сбыте. Следовательно, и с этой стороны нет препятствий к введению соды; с другой стороны отечественная содовая промышленность, калькулирующая себестоимость соды в 70 приблизительно марок

за тонну, получить возможность снизить цену за свой продукт, если потребность в нем, в настоящий момент определяемая в 300.000 т., повысится еще на 150.000 т.

С какой-бы стороны ни подойти к этому вопросу, с экономической ли, технической, гигиенической или народно-хозяйственной, следует приветствовать постепенное вытеснение сульфата содой!

Окись калия.

Хим. форм. K_2O ; мол. вес: 94,3.

	Формула	Мол. вес	Потеря при сплавлении %	Получается K_2O %	Точка плавления
Поташ безводный	K_2CO	138,2	31,8	68,2	891°
„ кристаллический	$K_2CO_3 + 2H_2O$	174,3	45,9	54,1	891°
Сульфат калия	K_2SO_4	174,3	45,9	54,1	1067°
Азотнокалиевая соль	KNO_3	101,1	53,4	46,6	336,0° ± ± 0,11
Хлористый калий	KCl	—	100 (?)	—	768° ± 3

Значение окиси калия, как стеклообразующего окисла, за последние десятилетия сильно упало и сохранилось по традиции только на заводах Богемии и, кроме того, еще во всех тех случаях, когда необходимо использовать его оптические свойства, т. е. для получения хрусталя, оптических и цветных стекол, и наконец, когда имеют в виду облегчить варку и понизить склонность стекла к заруханию (аппаратное стекло).

Изменились также источники калия. В то время, как прежде таковым, преимущественно, была зола растений, в настоящее время неисчерпаемым источником калия служат открытые в 60-х годах калийные залежи Северо-Германской низменности *). В залежах этих содержатся самые разнообразные соли, отчасти, довольно сложного состава. Они служат материалом для приготовления простых солей. Мы рассмотрим хлористую, сернокислую, азотнокислую и углекислую соли калия.

Хлористый калий, по тем же соображениям, что и хлористый натрий, совершенно непригоден для стекловарения (см. стр. 224). В отсутствии водяных паров он улетучивается без разложения. Точка кипения 1420°.

С примесью восстановителей сернокалиевая соль подобно той же соли натрия могла бы служить для введения в стекло окиси калия. Но это совершенно исключено, когда присутствует окись свинца. Вообще следует заметить, что работа с сернокалиев. солью весьма затруднительна (если даже свинец отсутствует). По этой причине она не находит применения в стекольном деле. Поташ, сильно им загрязненный, обычно, вызывает в стекле при варке обильное выделение хальмоза.

*) В СССР залежи калийной соли были открыты в конце 1925 г. в районе г. Соликамска, Пермского района. Ред. перев.

Азотнокислая соль калия служит, преимущественно, в качестве очищающего средства, и о нем будет речь в соотв. месте.

Таким образом, стеклообразующим веществом является только углекислая соль калия—поташ.

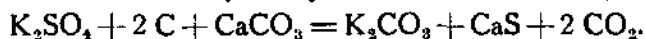
Поташ. Поташ есть углекислая соль ок. калия. Его химич. формула: K_2CO_3 . Различают два рода поташа: „кристаллический“ с 2 мол. H_2O на 1 мол. K_2CO_3 и „кальцинированный“, отвечающий формуле K_2CO_3 . Последний состоит из 68,2% окиси калия и 31,8% угольного ангидрида. Гидратный поташ содержит 20,7% воды и 79,3% безводного поташа. Поташ плавится при 891°. Температуры диссоциации того и другого поташа в точности неизвестны: они несколько выше соотв. температур для соды (см. стр. 230). При сплавлении шихты угольный ангидрид выделяется. Из 100 частей кальцинированного поташа остаются в стекле 68,2 ч. окиси калия. Следовательно, для того, чтобы ввести в стекло 1 часть окиси калия, необходимо взять 1,47 стопроцентного кальцинированного поташа.

При замене соды поташом следует помнить, что 94,3 в. ч. окиси калия эквивалентны 62,1 в. ч. окиси натрия.

Следовательно:

Чтобы заменить	посредством	необходимо взять
1 в. ч. Na_2O	K_2O	2,23 K_2CO_3
1 „ „ Na_2CO_3	K_2CO_3	1,303 K_2CO_3
1 „ „ K_2O	Na_2O	0,658 Na_2CO_3
1 „ „ K_2CO_3	Na_2CO_3	0,767 Na_2CO_3
1 „ „ Na_2SO_4	K_2CO_3	0,973 K_2CO_3

Для превращения калиевых солей в поташ аммиачный способ, принятый в содовом производстве, не применим. Здесь приходится пользоваться старым Леблановским методом. Сернокалиевая соль плавится с углекальциевой и углем, в результате чего получается растворимый в воде поташ и нерастворимый сернистый кальций.



Выщелачиванием сплава и рафинированием раствора получается очищенный поташ, вначале в виде кристаллической соли с 2 частицами H_2O ; последняя затем переводится кальцинированием в безводную 96—98%-ную K_2CO_3 . Значение этого способа упало вследствие появления новых, более экономичных.

Весьма чистый поташ получается по так наз. магнизальному способу, изобретенному Энгельсом (Engels) и усовершенствованному Прехтом (Precht) в Нейштассфурте.

Способ этот состоит в следующем: в насыщенный на холоду раствор хлористого калия, содержащий углемagneзную соль во взвешенном состоянии, пропускают угольный ангидрид. При этом одна часть магния переходит в раствор в виде хлористого магния, а другая часть образует трудно растворимую двойную углекислую соль калия и магния состава: $2KHCO_3 \cdot MgCO_3$. Эта соль отделяется от маточного раствора

и разлагается водой на углекалиевую соль и магнезию. Раствор поташа выпаривают и выкристаллизовывают из него водную соль, которая затем, большей частью, кальцинируется.

Получаемый таким способом поташ отличается исключительной чистотой; в нем особенно мало содержится натрия, так как последний не образует аналогичной соли с углемагниевою солью. Ниже помещаем анализы 2 сортов поташа, приготовленных описанным способом на соляных разработках в Нейштассфурте.

Поташ 96—98% кальциниров.	Поташ 98—100% кальциниров.
K_2CO_3 97,15%	K_2CO_3 99,45%
Na_2CO_3 0,07%	Na_2CO_3 0,05%
KCl 1,25%	KCl 0,06%
H_2O 0,31%	K_2SO_4 0,02%
нерастворимый	
остаток 0,06%	H_2O 0,40%

Поташ можно также получить помощью электролиза, но в виду того, что этим же путем одинаково легко получается более ценный едкий калий, то в продажу поступает этот последний. Для стекловарения он совершенно непригоден, так как сильно разъедает горшки.

Наряду с перечисленными источниками и способами получения поташа существуют еще старинные, прежде всего зола растений ¹⁾. Выщелачиванием золы и выпариванием раствора получается поташ. В сыром виде он бурого цвета, вследствие содержания органических веществ; после прокалывания продукт получается белый, иногда с сероватым или синеватым оттенком. Эти сорта поташа не отличаются чистотой, и состав их подвержен колебаниям в следующих пределах:

40—75% K_2CO_3	10—1% KCl
6—3% Na_2CO_3	10—4% H_2O
30—15% K_2SO_4	4—2% нераствор. остатка.

Серьезное значение в Германии имеет поташ, полученный из золы сахарной свекловицы. От переработки последней остается, так называемая, патока, меласса, после сжигания которой остается богатый поташом уголь. Состав такого поташа, ошибочно именуемого „мелассовым“, также непостоянен. Ост (Ost) приводит следующие два анализа:

	I	II
K_2CO_3	59,0%	37,7%
KCl	15,2 „	20,8 „
K_2SO_4	4,3 „	3,1 „
Na_2CO_3	15,1 „	30,8 „
$K_2S, K_2S_2O_3$	0,5 „	7,6 „
H_2O и нер. ост.	6,0 „	

¹⁾ Как это ни удивительно, но зола бурого угля и торфа была запатентована в качестве примеси к шихте ($\frac{1}{40}$ от веса последней). Франц Г. Беккер (Franz H. Becker) Германский патент 126728, 12 II. (1901 г.).

Этот поташ на германских заводах подвергают очистке, причем получается поташ, содержащий 94—96% K_2CO_3 . Состав его в среднем следующий:

95%	K_2CO_3
3%	Na_2CO_3
1%	K_2SO_4
1%	KCl

В продаже встречаются, однако, и менее ценные сорта. Этот источник поташа довольно обширен. В Германии ежегодно перерабатывается 30.000 т. с выходом 15.000 т. сырого поташа.

Необходимо еще упомянуть о поташе из шерстомоек. Он является побочным продуктом при мойке шерсти. В сыром виде этот сорт поташа содержит около 80% K_2CO_3 ; его обогащают рафинированием.

* В СССР поташ добывается из золы стеблей и шелухи семечек подсолнечников, главным образом, в Кубанской области, Саратовской губ и пр. Собираемая крестьянами зола свозится на казенные заводы, чрезвычайно примитивно оборудованные, (главным обр. на заводах Севкавказ-жирмасла и Дукмасовском). Очищенный поташ содержит 82,5 — 84% K_2CO_3 , 5,5 — 6% K_2O , около 0,7% K_2SO_4 , 7,5 — 8% KCl и около 0,8% $CaCO_3$ (Перекристаллизованный — выше 90% K_2CO_3).

С открытием калиевых солей в Соликамске и началом их разработок СССР в скором времени получит свой собственный минеральный поташ.

Состав русских сортов поташа.

	Кавказского		Саратовского
	Макс.	Мин.	
K_2CO_3	96,47	89,22	55,60
KCl	8,58	2,87	6,50
K_2SO_4	2,06	0,17	13,06
Na_2CO_3	—	—	8,80
SiO_2	0,24	—	2,00
H_2O	5,55	0,06	13,00
Нераств. ост.	1,37	0	0,40

Как видно из сказанного, в продаже имеются, с одной стороны, сорта сырого поташа, содержащие максимум 80% K_2CO_3 , с другой—поташ с содержанием более 95% K_2CO_3 . И тот и другой сорт находит применение в зависимости от назначения: в тех случаях, когда является желательным и выгодным по местным ценам на поташ применять его в шихте в качестве щелочи, не приходится возражать против употребления сырого поташа, поскольку этому предшествует количественный анализ, и принимаются во внимание примеси, в частности, значительное содержание сернокислой соли. Но в тех случаях, когда целью применения поташа является сообщение стеклу особых свойств (напр.—оптических), следует отдать предпочтение высокопроцентному материалу.

При хранении на складах безводного поташа необходимо всегда иметь в виду, что он сильно гигроскопичен, отчего может легко измениться содержание K_2CO_3 . Расчет загружаемых шихт необходимо производить на основании постоянного контроля в отношении содержания K_2CO_3 . В тех про-

изводствах, где такой контроль неосуществим, лучше пользоваться кристаллическим, так называемым „гидратным“ поташем ($K_2CO_3 \cdot 2H_2O$), сохраняющим постоянство состава и при продолжительном хранении¹⁾.

Испытание поташа²⁾. Общее содержание щелочи определяется титрованием нормальной кислотой.

Угленатриевая соль определяется след. образом: 20 гр. поташа нейтрализуют в измерительной колбе емкостью 100 см.³ соляной кислотой; прибавляют 10 см.³ спирта; разбавляют до метки; взбалтывают в течение 10 минут и фильтруют. 50 см.³ фильтрата выпаривают во взвешенной предварительно платиновой чашке досуха, после чего слабо прокалывают и взвешивают. Остаток после прокалывания, содержащий соответствующее поташу количество хлористых щелочей вместе с первоначально находившемся в нем KCl, растворяют в воде и титруют децинормальным раствором азотносеребряной соли. По количеству найденного хлора и общему количеству хлористых щелочей вычисляют содержание отдельно KCl и NaCl; последний перечисляют на Na_2CO_3 . Содержание углекалиевой соли получается вычитанием из общей щелочности полученной для Na_2CO_3 величины. Для прямого определения K_2CO_3 осаждают из солянокислого раствора калий хлорной кислотой и найденный для хлорнокалиевой соли результат перечисляют на K_2CO_3 .

Сернокалиевую соль определить необходимо, так как ее присутствие является причиной появления накипи; определение производится осаждением из подкисленного раствора хлористым барием. Для определения рекомендуется взять 2 грамма. В случае поташа, полученного по магнезильному способу, в виду ничтожного содержания в нем K_2SO_4 , берут 50 гр.

Хлористый калий определяют титрованием децинормальным раствором азотносеребряной соли.

Оксид кальция (известь).

Хим. формула CaO ; мол. вес: 56,1.

Важнейшие соединения	Формула	Мол. вес	Потеря при стеклообр. в/о	Дает CaO в/о	Точка плавления
Оксид кальция (жженая известь) . . .	CaO	56,1	—	100	2572°;
Углекальциевая соль (известковый шпат)	$CaCO_3$	100,1	44	56,0	При обыкновенном давлении не плавится без разложения;
Сернокальциевая соль (гипс)	$CaSO_4$	136,2	58,8	41,2	как при углекальциевой соли
Фтористый кальций (плавиковый шпат)	CaF_2	78,2	59,3 ¹⁾	71,8 ¹⁾	1330°

¹⁾ Japhe „Sprechsaal“ 57, 66 (1924).

²⁾ Posts Chem.-Techn. Analyse 1. 4 тетрадь издан. 3, стр. 941.

³⁾ В этом числе содержится также улетучивающийся кремний.

⁴⁾ При полном улетучивании фтора см. соединения фтора.

Из всех основных окислов, вводимых в стекло для повышения его химической стойкости, окись кальция—самая употребительная. Она, в то же время, является самым дешевым и распространенным окислом этой категории; в стекло она вводится, чаще всего, в виде углекальциевой соли в различных его видах.

Кое где еще сохранилось с прежних времен употребление гидрата окиси кальция, получаемого обжигом с последующим гашением водой; при этом гидроксид кальция рассыпается в рыхлую массу. Были также попытки применения гипса, но дальнейшего распространения не получили. Фтористый кальций (плавиковый шпат) употребляется в качестве очищающего материала, а также для получения молочного стекла; фосфорно-кислый—только в качестве глушащего средства.

Жженая известь. Употребление жженой рассыпающейся извести в старину представляло преимущество вследствие простоты измельчения. В зависимости от породы взятого известняка, жженая известь представляет собой более или менее чистую окись кальция. При гашении образуется гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поглощающая от лежания на воздухе воду и угольный ангидрид. Количество поглощаемой воды и CO_2 зависит от внешних условий, и, потому, материал этот при употреблении требует постоянного контроля.

В настоящее время совершенно нет оснований для применения жженой извести, так как механическое измельчение не представляет уже трудностей. К сказанному нужно прибавить, что при обжиге известняк, обычно, загрязняется золой; кроме того, при плавке на жженой извести в значительной мере уменьшено выделение угольной кислоты, содействующей перемешиванию всей массы, а, следовательно, получению однородного и чистого стекла. Таким образом, почти нет доводов в пользу применения жженой извести, против же очень много (см. о плавке в гл. II).

Углекальциевая соль. В чистом виде названная соль белого цвета. Нерастворима в чистой воде. Она состоит из 56 частей окиси кальция и 44 ч. угольного ангидрида. Последний улетучивается при плавке, и, таким образом, из 100 ч. чистой соли в стекло переходит лишь 56; потеря составляет 44%. Следовательно, для введения в стекло одной части окиси кальция необходимо взять 1,78 частей ее углекислой соли.

До 500° CaCO_3 постоянна; выше начинается диссоциация, увеличивающаяся с ростом температуры. Каждой температуре соответствует определенная упругость диссоциации. Она дана Ризенфельдом (Riesenfeld)¹⁾ для ряда температур и проведена в следующей таблице. Упругость выражена в мм. ртутного столба.

Упругость диссоциации CaCO_3 .

°C	мм. Hg	°C	мм. Hg
500	0,95	800	195
600	9,20	850	369
700	50,00	900	700
750	101,00	1000	2829

¹⁾ Journ. de Chem. phys. 7, 561 (1909 г.). Pott Diss. Freiburg i. Br. (1909 г.). Cohn Diss. Freiburg i. Br. (1910 г.)

Следовательно, при 700° CaCO_3 обнаруживает упругость диссоциации в 50 мм. ртутного столба, или $(\frac{50}{760}) = 0,066$ атмосферы. Под этим давлением углекислый газ стремится улетучиваться; отщепление его от углекальцевой соли возможно лишь в том случае, если давление находящегося в окружающем пространстве этого газа меньше 0,066 атмосферы, или менее 6,6 объемных процентов вообще находящихся над известью газов. Если это давление выше, разложения не происходит, а наоборот, образовавшаяся окись кальция обратно начинает поглощать CO_2 , образуя CaCO_3 .



Как видно из сказанного, упругость диссоциации играет роль при обжиге известняков и варке на них стекла. При содержании в пламенных газах 13% CO_2 , что соответствует парциальному давлению в $\frac{13}{700} \times 760 = 98,8$, или, круглым числом, 100 мм. ртутного столба, необходимо для начала отщепления CO_2 поднять температуру выше 750° . При такой температуре, однако, потребовалось бы слишком много времени для удаления дымовыми газами угольного ангидрида. Быстрее реакция протекает при 900° , при которой, как видно из таблицы, упругость CO_2 достигает 1 атмосферы и следовательно способна преодолеть соответствующее наружное давление. Явление это аналогично кипению жидкости. Разложение углекальцевой соли сопровождается поглощением довольно значительного количества тепла (42.500 кал. на 100 гр. CaCO_3).

Следует заметить, что приведенные числа для величины упругости верны только для чистой соли. В смеси со щелочами происходит взаимное растворение, вследствие чего упругость диссоциации понижается.

Следовательно, в присутствии соды необходимо прибегать к более высоким температурам. С другой стороны, в присутствии большого избытка кремневой кислоты упругость диссоциации значительно возрастает (см. отдел: реакции при варке стекла, гл. 3).

Нахождение в природе. Углекальцевая соль весьма распространена в природе и встречается в различных модификациях. Известковый шпат состоит из больших, правильно развитых ромбоэдров; более редкий арагонит—из ромбических кристаллов; мрамор, известковый камень, ста-лактит (капельник) и мел образованы сросшимися мелкими неясно выраженными кристалликами. Собственно известковый шпат, называемый также двойным шпатом, по причине сильного двойного лучепреломления, встречается, главным образом, в рудных жилах, в пустотах изверженных пород и плотных известняках (в Германии: Андреасберг, Freiberg, Тарандт, Ауэрбах). Особенно известен, благодаря своей чистоте и прозрачности, исландский шпат. Мрамор является самым ценным видом известкового камня. Часто он бывает окрашен примесями. Белые его разновидности, большею частью, отличаются чистотой. В то время, как в мраморе легко различить кристаллическую структуру, строение известкового камня колеблется от мелкозернистой до совершенно плотной. Известняки бывают самой разнообразной степени чистоты. Встречаются как совершенно чистые, содержащие практически до 100% CaCO_3 , так и в большей или меньшей степени загрязненные посторонними веществами. Часто известняки содержат углемагниеую соль (см. таблицы 52 и 53).

Если она присутствует в значительном количестве, известняк называется доломитовым. Равным образом встречаются кремнеземистые известняки. Если загрязнения состоят из глинистых веществ, то при незначительном количестве последних говорят о „мергельном известняке“, при примеси же в количестве, больше 20%, известняк называется мергелем: в данном случае, известковым мергелем. При большем содержании глины порода носит название глинистого мергеля. Однако, в стекольном обиходе мергелем называют также известняк с очень незначительной примесью глины, особенно если порода рыхлая (см. таблицу 53).

Своеобразной разновидностью известняка является мел, землистая марка порода, образовавшаяся из раковин вымерших микро-организмов. Мел весьма распространен в меловой геологической формации, получившей от него свое название.

Для стекловарения могут найти применение искусственные углекальциевые соли, напр., отброс при производстве едкого натра или подзол. Такие материалы, обычно, содержат много влаги. В качестве примера приводим следующий анализ.

45,6%	CaO	0,3%	Fe ₂ O ₃
0,6%	MgO	2,0%	SiO ₂
25,35%	CO ₂	23,7%	влаги
2,6 %	Al ₂ O ₃		

Гессом и Вихдорфом (Hess u. Wichdorff) составлена карта полезных месторождений извести в Германии (издание Дидриха Реймера, Берлин 1921 г.) *).

Известняк в качестве сырья для стеклоделаия. Из приведенного обзора различных видов, в которых встречаются в природе известняки, можно заключить о разнообразии в их составе. Тем не менее, примеси—поскольку они состоят из стеклообразующих окислов (MgO, Al₂O₃, SiO₂)—в большинстве случаев, не оказывают вредного влияния на качество стекла. Вообще следует опасаться примесей окрашивающих окислов, из которых чаще всего встречается окись железа. Для оптических же и цветных стекол к сырым материалам предъявляются особые требования. При суждении о пригодности известняка для стеклоделаия, главным образом, обращается внимание на содержание окиси железа; при этом еще, конечно, необходимо учесть ее содержание и в остальных сырых материалах, особенно в песке, вес которого составляет до $\frac{3}{4}$ веса стекла. Необходимо в принципе стремиться для бесцветного стекла употреблять, по возможности, бедные железом материалы. В Германии **) всюду встречаются известняки, удовлетворяющие этим требованиям. Таблица 51 показывает, что даже из небольшого числа известняков нетрудно выбрать достаточное количество таких, у которых содержание окиси железа ниже 0,05%. Принимая, однако, во внимание сравнительно незначительное количество входящей в состав стекла извести (редко более

*) Подробные данные о месторождениях известняков в СССР. см. „Нерудные ископаемые“ т. I, стр. 401—431, 1926 г. изд. Акад. Наук. Ред. перев.

**) И в СССР. Ред. пер.

15%), можно, даже для наиболее высокосортных стекол, мириться с содержанием в ней окиси железа до 0,1%.

В стеклах, в которых требуется та или иная более или менее интенсивная окраска, качество применяемого песка сказывается еще сильнее, но для таких случаев невозможно установить какие либо общие правила; известь и мергель, содержащие значительные количества Fe_2O_3 , идут исключительно на изготовление простой посуды (бутыли и т. п.). В этом случае производимое железом окрашивание, равно как и присутствие таких окислов, как SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , только желательны. Необходимо лишь вести расчет шихты на основании количественного анализа сырых материалов (см. расчеты и т. д. в конце этой главы).

Из огромного количества известняков и мела, находящихся на территории СССР, трудно, конечно, указать на такие, которые шли бы исключительно для нужд стекольных заводов. В С.-З. Области (Ленинградск., Новгородск. и др. губ.) стек. заводы, большею частью, пользуются известняками со ст. Угловка Окт. ж. д., а также гажей (известковым туфом) дер. Пудости (содержит 94,59—95,28% CaCO_3 , 2,10—0,90% MgCO_3 , 0,30—0,48% SiO_2 при 0,40% до следов R_2O_3). В Центр. Промышл. Области пользуются известняками с. Мячково на р. Москве; мелом Брянских заводов с 96,33—97,58% CaCO_3 и до 0,80% F_2O_3 ; известняками Калужской губ., Владимирск. губ. (Коврово—Великий Двор) и Белгородским мелом Курск. губ. (с 98,00 CaCO_3 ; 1,12% MgCO_3 и 0,86% Fe_2O_3) и др.

Константиновские заводы употребляют местный Донецкий мел и проч. На Урале, в Сибири, Кавказе и вообще всей территории СССР встречаются богатые залежи известняков пригодных для стеклодела. Состав некоторых см. ниже.

Влияние отдельных окислов не зависит от того, в каких сырых материалах они первоначально находились, введен ли, например, кремнезем в стекло песком или известью; в общем, он в первом случае обходится дешевле, чем во втором.

Примесь глинозема в известных границах желательна. Гаммельские мергели, например, и подобные им по составу охотно употребляют для бутылочного стекла. Содержащийся в них глинозем, а также окись магния, сообщает стеклу ценные качества. Опасаться тугоплавкости не приходится. Для бутылочного стекла такого рода составы себя оправдали. 1) Глинозем, в частности, понижает склонность стекла к заруханию 2). При замене одного мергеля равным количеством другого с меньшей примесью глины или совершенно чистым известняком, в стекле появляются камни, и происходит зарухание. В таком случае следует понизить количество извести и соответственно увеличить количество кремнезема.

Такое влияние упомянутые окислы оказывают и на другие сорта стекла. Примесь к извести в небольших количествах MgO , Al_2O_3 и SiO_2 не должна смущать, если только это допускает размер содержания железа и те случаи, когда требуется стекло определенного химического состава.

Вопрос о наивыгоднейшей величине зерна является спорным. Многие рекомендуют употреблять крупнозернистый известняк, чтобы выделение угле-

1) Chr. Dralle. Chem. Ztg. 1900 г., 323.

2) См. гл. I, стр. 71, аналогичное влияние оказывает окись магния, см. стр. 68, влияние на плавкость см. стр. 20—21.

Т а б л и ц а 51.

Известковые камни весьма высокой чистоты.

№	Н а х о ж д е н и е		С о с т а в					Потеря от прокаливания вкл. орган. прир. меси, влаги и SO ₃	Аналитик	Поставщик
	М е с т н о с т ь	Геол. формация	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
1	Гаренрат (Hagenrath)	Девонск.	55,56	0,09	0,06	—	0,40	43,89 (из них 0,03 SO ₃)	?	Westdeutsche-Kalkwerke, Köln a/Rh.
2	Гладбах (Gladbach)	Среднедевонск.	53,48	0,92	0,05	0,51	1,80	43,24 (из них 0,05 SO ₃)	?	
3	Штомберг Рейнск. пров. (Stolberg Rhld.)	Верхнедев.	55,10	0,21	0,09	—	0,24	44,36	Dr. Schridde-Aachen	H. Gehlen-Stolberg/Rhld.
4	Бальве в Вестфалии (Balve—Westfalen)	Среднедев.	55,54	0,06	0,08	0,12	0,36	43,72	Lab. f. Tonindustrie, Berlin	Allhoff-Balve.
5	Лимбург на Лане (Limburg-Lahn)	"	55,32	0,47	0,024	0,005	0,008	44,17	Fresenius—Wiesbaden	Schäfer Dietz/Lahn.
6	Ганштеттен (Hahnstätten)	"	55,38	0,44	0,014	0,004	0,05	44,10	Fresenius—Wiesbaden	"
7	Цирнгаус бл. Лигница (Tschirnhaus b/Liegnitz)	Силезийская	55,25	0,45	0,05	0,085	0,155	43,97	Dr. Seyda и Dr. Woy, Breslau	Gross-Strelitz u. Tarnauer. Kalkwerke, Gebr. Edlinger, Gross-Strelitz.
8	Гросс-Штрелиц (Gross-Strelitz)	Раковист. известняк	55,76	0,13	0,03	0,12	—	43,96	?	
9	Тарнау (Tarnau)	Раковист. известняк	55,85	0,06	0,02	0,05	—	44,02		
10	Гонзальбе (Богемия) (Hohenelbe-Böhmen)	?	55,72	0,05	0,098	—	0,14	43,99	Lab. d. Ver. Zwieseler und Pirner Farbenglaswerke, München	Wenzel Renner Schwarzenthal b/Hohenelbe-Böhmen.

Т а б л и ц а 51.
Известковые камни весьма высокой чистоты.

№	Нахождение		Состав					Потеря от прокалив- ния экв. орг. при- месей, влаги и SO ₄	Аналитик	Поставщик
	Местность	Геолог. формация	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
11	Оберродех бл. Кронаха (верхняя Франкония) (Oberrodach b. Kronach)	Юрская	52,93	0,27	0,081	1,20	3,52	42,00 (связи SO ₃)	Laborat. f. Tonindustrie, Berlin	Gebr. Schneider Oberrodach bei Kronach, Oberfr.
12	Эренштейн (Ehrenstein-Schwäb. Alb)	Верхнеюр- ская	55,85	—	0,075	—	0,20	43,87	Lab. des Württ. Land- desgewerbeamtes Stuttgart	Gebr. Merkle, Ulm a/D.

* То же в СССР.										
1	Брянский округ (Мальцев. Зав.)	—	53,94	—	—	1,21	2,20	42,65 (SO ₃ — 0,19)	Нерудные	Ископаем. стр. 417.
2	Московский и бл. ст. Воскресенска	—	54,83	0,51	0,09	—	не- раств.	43,58 —	"	" " 418.
3	Рязанский р., в Касимовском окр.	—	55,15	0,24	сл.	сл.	0,26	44,39 —	Лаб. инж. пут. Сооб.	Там же.
			CaCO ₃ Мел							
1	Белгород, Курск. губ.	—	98,06	—	0,02	0,24	испытыв	—	?	—
2	Чернятинский	—	95,18	0,14	0,10	0,51	1,68	—	—	—
3	Бытошевский	—	94,48	—	0,11	0,63	4,94	—	—	—

Известковые камни средней чистоты.

№	Н а х о ж д е н и е	С о с т а в						А н а л и т и к
		CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Потери от прожар. вкл. органич. примесей, влаги и SO ₃	
1	Зантерсгейм в Эйфеле (Santersheim, Eifel) .	52,90	0,57	1,50	—	2,60	42,43	Chem. Löffensend Call (Eifel)
2	Вальдгейм близ Аахена (Waldheim)	53,61	следи	0,39	—	3,75	42,25	Chem. Rat. Prof. Classen, Aachen
3	Бюрен в Вестфалии (Büren—Westfalen) . .	49,56	0,44	0,23	2,82	5,05	58,10	Laboratorium f. Tonindustrie, Berlin
4	Нейбеккум в Вестфалии (Neubeckum—Westfalen)	50,12	0,41	1,66	—	10,11	37,70 (из них 0,63 SO ₃)	?
5	Ротенфельде в Вестфалии (Rothenfelde—Westfalen)	45,81	—	5,90	—	11,93	36,36	?
6	Фреден—Лейне (Freden—Leine)	53,59	0,54	0,58	—	1,18	44,11	Dr. Lauenstein, Hannover
7	Вендесен близ Вольфенбюттеля (Wendessen b./Wolffenbüttel)	53,47	0,25	0,45	—	3,26	57,43	Dr. Fröhling u. Dr. Schuster, Braunschweig
8	Рюдгертсдорф близ Берлина (Rüdgersdorf b./Berlin)	49,40	0,77	0,50	2,50	4,65	42,18	—
9	Кверфурт (Querfurt)	47,30	1,03	8,40	—	—	56,73 (из них 0,24 SO ₃)	Dr. Rosenthal, Merseburg
10	Бендштедт близ Мерзебурга (Bendstedt b./Merseburg)	50,50	0,74	2,99	4,20	—	41,57	Laboratorium f. Tonindustrie, Berlin
11	Герлиц (Görlitz)	51,29	?	1,52	—	4,81	42,38	Sächs. mech. Techn. Versuchsanstalt Dresden
12	Эйзерсдорф в Саксонии (Eisersdorf)	49,00	1,85	8,40	—	7,39	33,36	?
13	Вейсенгау близ Майнца (Weisenaub./Mainz) . .	47,12	3,25	3,25	—	6,74	39,04	?
14	Мальш-Визлах близ Гейдельберга (Malsch-Wiesloch b./Heidelberg)	43,15	0,91	1,33	3,97	13,68	36,96	Lab. f. Tonindustrie, Berlin
15	Ульм на Дунае (Ulm a. d. Donau)	48,00	0,50	3,25	—	8,25	50,00	?

кислоты, по возможности, происходило ближе к концу варки. С другой стороны, для удовлетворительного перемешивания шихты требуется мелкое зерно. Для варки в ванной печи рекомендуется зерно, целиком проходящее сквозь сито в 200 отверстий на кв. см.; в горшках же — целиком проходящее сквозь сито в 600 отверстий и на $\frac{3}{4}$ проходящее сквозь сито в 900 отверстий на кв. см. На скорость растворения извести оказывает влияние ее строение: разновидности, обнаруживающие под микроскопом кристаллы известкового шпата, растворяются медленнее, чем мелкокристаллические и аморфные. Самым выгодным в этом отношении является мел. Шпрингер ¹⁾ описывает подобного рода явления, которые он наблюдал в своей практике. Из этого, однако, не следует заключить, что варка на крупно-кристаллическом известняке сопряжена с трудностями. Если где-либо и имели место таковые, то они объяснялись тем, что в тех случаях не был соответственно изменен режим варки применительно к изменившемуся качеству сырья. Незначительное повышение температуры печи в связи с более тщательным измельчением и перемешиванием материалов устраняют подобного рода затруднения.

Т а б л и ц а 53.
Известковые мергели.

№	Нахождение	С о с т а в					Потеря от прокаливания вкл. органич. при-меси, влаги и SO ₂
		CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	Фленсбург (Flensburg)	20,1	—	3,4	9,8	42,2	25,0
2	Люнебург (Lüneburg)	22,7	15,1	3,6	7,1	19,6	31,9
3	Гамельн на Везере (Hameln, Weser) . .	25,8	14,7	3,2	4,3	13,8	38,2
4	То же	28,2	11,5	2,2	9,1	8,7	50,3
5	Мисбург близ Ганновера (Misburg Hannover)	49,8	следы	0,5	2,5	6,5	40,7
6	Дюрен (Рейнская провинция (Düren—Rhld.)	31,4	1,3	3,9			71,7
7	Некарэльц-Дидесгейм (Neckarelz-Diedesheim)	33,56	2,0	3,4	7,8	23,12	30,1
8	Тельц (Tölz)	34,9	5,7	1,6	3,8	12,9	41,1

Относительно оценки извести, как сырого материала см.:

- Springer, Sprechsaal 56. 188 (1923 г.).
- U. S. A. Department of Commerce, Bureau of Standards. Circular Nr. 118. Recommended Specification for Limestone etc. for use in the Manufacture of Glass (1921 г.).
- Dimbleby & Turner. Journ. Soc. Glass Techn. 6.
- Zschimmer, Theorie der Glasschmelzkunst II (1924 г.).
- Vogel. Auszug aus b und c. Sprechsaal 57. 482 (1924 г.).

¹⁾ Glasindustrie-Kalender 22, 35 (1924/25 г.).

Испытание извести. Предъявляемые к извести требования определяются ее назначением. Неизвестный материал необходимо подвергнуть испытанию. Для оконного и зеркального, а тем более для совершенно бесцветного стекла, кроме CaO особое внимание следует уделить определению железа и марганца. В мергелях можно определять нерастворимый в соляной кислоте остаток. Рекомендуется химический контроль вести регулярно, так как состав мергелей бывает непостоянным в границах даже одного и того же карьера. Если предварительное испытание указывает на отклонения в составе, хим. анализ необходим, и его следовало бы производить через определенные промежутки времени. Все наблюдаемые при этом изменения следует учесть при составлении шихты.

Окись магния.

Хим. форм. MgO ; молек. вес: 40,32.

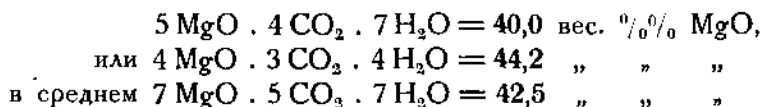
Важнейшие соединения	Формула	Мол. вес	Потеря при стеклообразовании %	Количество вводимого в стекло MgO %	Температура плавления °C
Жженая магнезия . . .	MgO	40,32	—	100	2800,0
Углемagneзевая соль (магнезит)	MgCO_3	84,32	52,2	47,8	Не плавятся без разложения.
Двойная углекислая соль кальция-магния (доломит)	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$	184,3	47,7	21,9 (+ 30,4 CaO)	

Окись магния (горькозем) содержится в стекле реже, чем окись кальция. Прежде этот материал самостоятельно в стекло не вводился, а попадал как примесь вместе с употреблявшимся известняком (см. анализ известняков и мергелей (стр. 243 и 246). За последние же десятилетия, когда было найдено, что магний придает стеклу ценные химические и механические свойства, стали чаще и сознательно применять его при составлении шихт. Магнезия часто встречается в американских стеклах, причем не только предназначенных для изготовления зеленой и полубелой посуды, но и для лучших бесцветных сортов прессового и химического стекла, а также применяется при изготовлении колбочек, заливке цоколей для ламп накаливания и т. п.

Магний можно вводить в стекло непосредственно в виде MgO . Однако, качество продажных его сортов, обычно, неодинаково, кроме того это соединение (б. ч. в виде жженой магнезии) с трудом растворяется в стеклянной массе. Поэтому, предпочитают употреблять углекислую соль, будь то в виде искусственного препарата или в виде естественного материала (доломит).

Окись магния. Продажная „жженая магнезия“ („*Magnesia usta*“) получается прокаливанием углекислой соли, а также хлористого магния или хлороокиси магния (в связи с утилизацией калийных щелоков). Удельный вес зависит от прокаливания. В продаже существуют легкая жженая магнезия (официальная, „*Magnesia usta levis*“) и более

плотная („*Magnesia usta ponderosa*“). Последняя в $3\frac{1}{2}$ раза тяжелее первой. От этого различия, существенно, зависит скорость плавления. Углекислая соль получается либо осаждением магния из его других солей, либо прокаливанием двууглекислой соли. Состав его непостоянен и колеблется в зависимости от способа приготовления. Соль эта всегда основная, т.е. в ней содержится избыток MgO . Различают легкие (*levissimum*) и тяжелые (*ponderosum*) сорта. Большей частью, материал содержит составные части исходных веществ (щелочи, хлористый и сернокислый магний). Состав приблизительно соответствует следующим молекулярным отношениям:



Для стекловарения важно не только одно содержание окиси магния, но имеет значение еще и удельный вес; поэтому, в случае замены одного сорта другим, необходимо учесть, какие от того получатся изменения в плавке

* Магнезит Саткинского завода на Урале исключительно чистый, содержит в сыром виде:

MgO — 46,90 — 47,46%, SiO_2 — 0,20 — 0,09%, $CO_2 + H_2O$ 51,89 — 51,70%, CaO 0,40% и Al_2O_3 0,54 — 0,70%.

Запасы магнезита более 31 милл. тонн; характерно чрезвычайно низкое содержание Fe_2O_3 : до 1%, обычно меньше. Остальные месторождения на Урале не имеют большого значения. Саткинский завод готовит железную магнезиту, каустическую и магнезитовые кирпичи.

Двойная углекислая соль кальция и магния, доломит. Магний способен образовать с кальцием двойную углекислую соль, $MgCa(CO_3)_2$, часто встречающуюся в природе.

Угловая кислота легче отщепляется от углекислых соедин. магния, чем кальция.

Нахождение в природе. Соединения магния встречаются в виде двойных солей в залежах солей калия, а также в виде углекислого соединения. Чистая углемагниева соль, магнезит, в отдельных местностях встречается большими массами в виде породы (Эвбея, Штирия, Тироль, Силезия); часто залегает в виде двойной соли с $CaCO_3$, доломита $[CaMg(CO_3)_2]$ (см. анализы в табл. 54).

* Доломиты встречаются в Ленинградском районе, начиная от Эстонской границы до гор. Троцка; в Тверской губ.: по левому берегу р. Тверцы, в Вышневолоцком уезде; в ряде уездов Московской губ. (Подольские доломиты); в Арзамасском уезде Нижегородской губернии; в Орловской губ., Курской, Рязанской; в Донецком бассейне, в Артемовском и Юзовском округах, в Донбасе (Никитовские карьеры Югостали). Чрезвычайно богат доломитами Урал, (Верхотурский и Вишерский округа, район Белорецких заводов и друг.).

Магнезия, как сырой материал для стекловарения. Выбор того или иного вида содержащего магний сырого материала определяется характером изготавливаемого стекла. В тех случаях, когда требуется стекло определенного химического состава, лучше всего пользоваться искусствен-

Т а б л и ц а 54.

Доломиты с низким содержанием железа.

№	Происхождение	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Потери при стеклообра- зовании	Аналитик	Поставщик
1	Не обожженный Штольберг бл. Аалена . . .	32,49	19,69	0,12	0,51	0,09	47,10	Высш. Техн. Школ. в Аахане	Westdtische Kalkw. A. G. Stolberg
2	Рункельм н/р. Лане	30,33	20,55	0,41		1,85	46,86	Фрезениус Висбаден	F. Hubaleek u. Co. Cob- lenz
3	Гейттайн Саксо- ния	30,31	21,28	0,46		1,07	53,12	Д-р Рериг Лейпциг	A. Lehman, Geithain Sachsen
4	Груйтен	31,31	20,18	0,76	0,48	0,48	53,21	В. Шульте Бохум	Rhein-Westf. Kalkw. A. G. Dornap
5	Кауфунген . . .	30,87	19,88	1,56	0,87	0,82	46,00	?	Promnitz u. Siegener Kaufungen
6	Обожженный Пфортен бл. Ге- ра	50,66	46,74	1,44		1,16	—	Д-р Ф. Моос-Гера	Gebr. Keil, Pforten b. Gera (Reuss)
7	Гаммерунтерви- зенталь (Богем- ия)	56,54	37,71	1,40		1,45	2,90	?	Kalkwerk Hammerun- terwiesenthal (Böhmen)

Состав русских доломитов.

						ис- раств.			Примеч.
1	Ленинградск. р. ст. Волосово . .	29,57	20,62	0,43	—	2,36	47,02	?	
2	Московск. район Подольск . . .	27,85	18,53	0,71		9,75	42,28	Хитрово	
3	Донецкий бас. Константиновка.	30,15	16,24	1,38	5,14	1,94	45,05	?	
4	Донецкий бас. Котляревск . .	29,30	19,39	0,46	3,35	SiO ₂ 3,20	45,01	?	

ными препаратами (жженая магнезия, углемагнезевая) и, притом, постоянно одной и той же марки. В отдельных случаях для этой цели можно пользоваться чистыми естественными доломитами. Анализы таких доломитов, с указанием происхождения и источников приобретения, дана в табл. 54. Наоборот, если точность состава стекла особенной роли не играет, и состав можно подгонять применительно к характеру сырых материалов, всегда можно воспользоваться доломитом, если исключается употребление мергелей, например, для бесцветного стекла.

Испытание. Определение окиси магния всегда необходимо, так как содержание ее подвержено колебаниям. Определение это производится обычным аналитическим способом. Искусственные продукты, кроме того, необходимо еще испытать на удельный вес. Небольшой измерительный сосуд (100 см.³) при постоянном встряхивании (примерно раз 6 после каждой порции) постепенно наполняется равными порциями, каждая приблизительно в одну ложку, и взвешивается. Это определение полезно производить над отдельными партиями одной и той же марки, так как удельный вес весьма непостоянен, а между тем он имеет огромное значение для процесса варки.

Окись бария (барит).

Хим. форм. BaO, мол. вес: 153,4.

Важнейшие соединения	Формула	Мол. вес	Потеря при стеклообра- зовании %	Количество, потребное для введе- ния в стекло 1 кг. BaO	Температура плавления
Углебариевая соль (вите- рит)	BaCO ₃	197,4	22,3	1,29	} без разложе- ния не плавится
Сернобариевая соль (тя- желый шпат)	BaSO ₄	233,4	34,3	1,52	
Азотнобариевая соль . .	Ba(NO ₃) ₂	261,5	41,3	1,70	575°

По своему значению, как стеклообразующий окисел, BaO значительно уступает CaO. В природе он встречается реже извести, хотя не является редким соединением. Он, отнюдь, не представляет собой дешевую замену CaO, а потому его применение ограничивается случаями необходимости получения определенного эффекта. Применению его значительно способствовало развитие бариевой промышленности, доставляющей в весьма чистом виде главнейший препарат бария — его углекислую соль.

На особые свойства BaO, равно как и SrO, как стеклообразующих окислов, впервые указал Деберейнер ¹⁾ (Döbereiner). Этим вопросом также интересовался Гёте (Goethe) ²⁾. Впоследствии Бенрат (Benrath) ³⁾ выдвигал преимущества баритового стекла и предложил

¹⁾ Poggendorffs Ann. 15, 242, 1829 г.

²⁾ Zschimmer, Glasindustrie in Jena, стр. 25.

³⁾ Beiträge zur Chemie des Glases, Dinglers Journal, 202, 422 (1871 г.); о баритовых стеклах см. также Sprechsaal 1895 г., 687.

соответствующую рецептуру. Барит сообщает стеклу ценные физические свойства. По своему влиянию на удельный вес ¹⁾ и показатель преломления стекла ²⁾ он больше всех других окислов приближается к окиси свинца и близок ему также по коэффициенту расширения ³⁾.

Благодаря этому, окись бария очень часто идет на замену окиси свинца. Преимущество барита перед последней заключается в его нечувствительности к восстановительному, а также окислительному, действию печных газов. Хотя барит плавится с трудом, но по Моассану (Moissan) ⁴⁾ все же легче CaO и SrO ; в воде, напротив, он растворяется легче последних ⁵⁾, вследствие чего баритовое стекло менее устойчиво чем аналогичного состава известковое. Это подтверждает взгляд Цшиммера ⁶⁾, который утверждает, что Ва ведет себя в стекле, как щелочь. Барит находит применение для получения стекла с определенными физическими свойствами, главным образом, для хрусталя и прессованных изделий. В этой области он применяется с большим успехом и все больше входит в употребление.

Наиболее важным соединением является углебариевая соль; сернобариевая соль играет сравнительно незначительную роль.

Углебариевая соль. Эта соль встречается в природе в виде витерита; по своей кристаллической форме она является аналогом не известкового шпата, а арагонита; она имеет формулу BaCO_3 и содержит 77,7% окиси бария и 22,3% CO_2 . Последняя улетучивается при варке, следовательно, для введения в стекло 1 части ВаО необходимо взять 1,29 весов. частей BaCO_3 . Углекислый барий плавится при 1360° без разложения, но из сплава энергично выделяется CO_2 ⁷⁾.

Более высокая устойчивость углебариевой соли обнаруживается также в большей теплоте разложения. В следующей таблице собраны сравнительные данные для углекислых солей кальция, бария и стронция.

	Молекул. теплота раз- ложения в калориях	Мол. вес	Теплота раз- ложения 1 кг. в калориях	Темпер., при которой упругость диссоциации CO_2 равна 1 атм. Ц°
CaCO_3	42520	100,13	424,7	910°
SrCO_3	55770	147,64	377,8	1140°
BaCO_3	62220	197,43	315,1	1360°

Так как в стекло эти окислы вводятся в эквивалентных количествах, то необходимо при этом сравнивать и молекулярные теплоты разложения.

¹⁾ Гл. I, стр. 155.

²⁾ Гл. I, стр. 178.

³⁾ Гл. I, стр. 169.

⁴⁾ Ann. Chim.-Phys. (7) 4, 136 (1899 г.).

⁵⁾ Sprechsaal 1895 г., 687; гл. I, стр. 121 и 137.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1901 г., 730.

⁷⁾ Упругости CO_2 в твердом BaCO_3 : 1150° Ц — 42 мм.

1200° Ц — 92 "

1350° Ц — 735 "

Скорость разложения сильно возрастает от присутствия кремнекислоты, так как благодаря этому увеличивается упругость диссоциации отщепляемой CO_2 . С этой стороны варка на барите никаких затруднений не представляет. Наоборот, барит принадлежит к наиболее удобным плавням, приближаясь в этом отношении к соде и поташу.

За исключением Англии витерит недостаточно распространен для того, чтобы применяться в качестве сырья.

С успехом пользуются искусственной углекислой солью бария, имеющейся в продаже в огромных количествах. BaCO_3 должна совершенно растворяться с шипением в разбавленной соляной или азотной кислоте. Рекомендуется проверять содержание бария, для чего препарат растворяют в соляной кислоте свободной от серной, фильтруют (одновременно определяют нерастворимый остаток) и осаждают Ва серной кислотой. Определение содержания окиси железа обязательно.

Сернобариевая соль, тяжелый шпат. BaSO_4 более распространена в природе, чем витерит. Она является наиболее важным исходным материалом для получения бариевых препаратов. Употребление BaSO_4 без прибавления угля приводит к образованию хальмоза; гораздо выгоднее поэтому во всех случаях пользоваться витеритом¹⁾.

* В СССР витерита (углебариевой соли) пока в больших количествах не обнаружено; сернобариевая же соль, барит, а также тяжелый шпат известны в большом количестве пунктов; они добываются на Кавказе в 20—60 кл. от Кутаиса; в Азербейджанской республике в районе сел. Човдар, в Карельской АССР на Южном Оленьем Острове в Онежском озере, на Урале близ г. Миасс и у дер. Кыштым (Кузнецкихинский рудник); на Алтае в Змеиногор. и др. рудниках; в Туркестане, в районе Тюя-Муюн рад. рудника и друг. местах.

Для замены одних окислов другими можно пользоваться следующей таблицей:

Чтобы заменить	Посредством	Требуется	Чтобы зам.	Посредством	Требуется
1 в. ч. BaCO_3	BaSO_4	1,18 в. ч. BaSO_4	1 в. ч. CaCO_3	BaSO_4	2,34 в. ч. BaSO_4
1 „ „ BaSO_4	BaCO_3	0,846 в. ч. BaCO_3	1 „ „ PbO	BaO	0,886 в. ч. BaCO_3
1 „ „ CaO	BaO	3,52 в. ч. BaCO_3	1 „ „ PbO	BaO	1,05 в. ч. BaSO_3
1 „ „ CaO	BaO	4,16 в. ч. BaSO_4	1 „ „ Pb_3O_4	BaCO_2	0,865 в. ч. BaCO_3
1 „ „ CaCO_3	BaCO_3	1,97 в. ч. BaCO_3	1 „ „ Pb_3O_4	BaSO_4	1,02 в. ч. BaSO_4

Окись стронция.

Хим. форм. SrO , мол. вес: 103,6.

По своим свойствам окись стронция занимает промежуточное положение между известью и баритом. В природе стронций встречается в целестине (сернокислая соль) и стронцианите (углекислая соль). Распространен сравнительно мало. Единичные, сравнительно обильные, источники применяются в производстве сахара для выделения его из патоки. Окись стронция не придает стеклу особых свойств, которых бы нельзя было получить с другими окислами. Роль ее в стеклоделии по этим причинам невелика.

¹⁾ Качественные опыты, свидетельствующие о трудности разложения BaSO_4 даже в присутствии кремневой к-ты, опубликованы Мостовичем (Metallurgie 6, 450, 1909 г.). Ref. Sprechsaal 42, 644, (1909 г.).

соответствующую рецептуру. Барит сообщает стеклу ценные физические свойства. По своему влиянию на удельный вес ¹⁾ и показатель преломления стекла ²⁾ он больше всех других окислов приближается к окиси свинца и близок ему также по коэффициенту расширения ³⁾.

Благодаря этому, окись бария очень часто идет на замену окиси свинца. Преимущество барита перед последней заключается в его нечувствительности к восстановительному, а также окислительному, действию печных газов. Хотя барит плавится с трудом, но по Моассану (Moissan) ⁴⁾ все же легче CaO и SrO ; в воде, напротив, он растворяется легче последних ⁵⁾, вследствие чего баритовое стекло менее устойчиво чем аналогичного состава известковое. Это подтверждает взгляд Цшиммера ⁶⁾, который утверждает, что Ва ведет себя в стекле, как щелочь. Барит находит применение для получения стекла с определенными физическими свойствами, главным образом, для хрусталя и пресованных изделий. В этой области он применяется с большим успехом и все больше входит в употребление.

Наиболее важным соединением является углебариевая соль; сернобариевая соль играет сравнительно незначительную роль.

Углебариевая соль. Эта соль встречается в природе в виде витерита; по своей кристаллической форме она является аналогом не известкового шпата, а арагонита; она имеет формулу BaCO_3 и содержит 77,7% окиси бария и 22,3% CO_2 . Последняя улетучивается при варке, следовательно, для введения в стекло 1 части ВаО необходимо взять 1,29 весов. частей BaCO_3 . Углекислый барий плавится при 1360° без разложения, но из сплава энергично выделяется CO_2 ⁷⁾.

Более высокая устойчивость углебариевой соли обнаруживается также в большей теплоте разложения. В следующей таблице собраны сравнительные данные для углекислых солей кальция, бария и стронция.

	Молекул. теплота раз- ложения в калориях	Мол. вес	Теплота раз- ложения 1 кг. в калориях	Темпер., при которой упругость диссоциации CO_2 равна 1 атм. Ц°
CaCO_3	42520	100,13	424,7	910°
Sr CO_3	55770	147,64	377,8	1140°
BaCO_3	62220	197,43	315,1	1360°

Так как в стекло эти окислы вводятся в эквивалентных количествах, то необходимо при этом сравнивать и молекулярные теплоты разложения.

¹⁾ Гл. I, стр. 155.

²⁾ Гл. I, стр. 178.

³⁾ Гл. I, стр. 169.

⁴⁾ Ann. Chim.-Phys. (7) 4, 136 (1899 г.).

⁵⁾ Sprechsaal 1895 г., 687; гл. I, стр. 121 и 137.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 1901 г., 730.

⁷⁾ Упругости CO_2 в твердом BaCO_3 : 1150° Ц — 42 мм.

1200° Ц — 92 "

1350° Ц — 735 "

Скорость разложения сильно возрастает от присутствия кремнекислоты, так как благодаря этому увеличивается упругость диссоциации отщепляемой CO_2 . С этой стороны варка на барите никаких затруднений не представляет. Наоборот, барит принадлежит к наиболее удобным плавням, приближаясь в этом отношении к соде и поташу.

За исключением Англии витерит недостаточно распространен для того, чтобы применяться в качестве сырья.

С успехом пользуются искусственной углекислой солью бария, имеющейся в продаже в огромных количествах. BaCO_3 должна совершенно растворяться с шипением в разбавленной соляной или азотной кислоте. Рекомендуется проверять содержание бария, для чего препарат растворяют в соляной кислоте свободной от серной, фильтруют (одновременно определяют нерастворимый остаток) и осаждают Ва серной кислотой. Определение содержания окиси железа обязательно.

Сернобариевая соль, тяжелый шпат. BaSO_4 более распространена в природе, чем витерит. Она является наиболее важным исходным материалом для получения бариевых препаратов. Употребление BaSO_4 без прибавления угля приводит к образованию хальмоза; гораздо выгоднее поэтому во всех случаях пользоваться витеритом ¹⁾.

* В СССР витерита (углебариевой соли) пока в больших количествах не обнаружено; сернобариевая же соль, барит, а также тяжелый шпат известны в большом количестве пунктов; они добываются на Кавказе в 20—60 кл. от Кутаиса; в Азербейджанской республике в районе сел. Човдар, в Карельской АССР на Южном Оленьем Острове в Онежском озере, на Урале близ г. Миасс и у дер. Кыштым (Кузнецихинский рудник); на Алтае в Змеиногор. и др. рудниках; в Туркестане, в районе Тюя-Муюн рад. рудника и друг. местах.

Для замены одних окислов другими можно пользоваться следующей таблицей:

Чтобы заменить	Посредством	Требуется	Чтобы зам.	Посредством	Требуется
1 в. ч. BaCO_3	BaSO_4	1,18 в. ч. BaSO_4	1 в. ч. CaCO_3	BaSO_4	2,34 в. ч. BaSO_4
1 „ „ BaSO_4	BaCO_3	0,846 в. ч. BaCO_3	1 „ „ PbO	BaO	0,886 в. ч. BaCO_3
1 „ „ CaO	BaO	3,52 в. ч. BaCO_3	1 „ „ PbO	BaO	1,05 в. ч. BaSO_4
1 „ „ CaO	BaO	4,16 в. ч. BaSO_4	1 „ „ Pb_2O_4	BaCO_2	0,865 в. ч. BaCO_3
1 „ „ CaCO_3	BaCO_3	1,97 в. ч. BaCO_3	1 „ „ Pb_2O_4	BaSO_4	1,02 в. ч. BaSO_4

Окись стронция.

Хим. форм. SrO , мол. вес: 103,6.

По своим свойствам окись стронция занимает промежуточное положение между известью и баритом. В природе стронций встречается в целестине (сернокислая соль) и стронцианите (углекислая соль). Распространен сравнительно мало. Единичные, сравнительно обильные, источники применяются в производстве сахара для выделения его из патоки. Окись стронция не придает стеклу особых свойств, которых бы нельзя было получить с другими окислами. Роль ее в стекоделии по этим причинам невелика.

¹⁾ Качественные опыты, свидетельствующие о трудности разложения BaSO_4 даже в присутствии кремневой к-ты, опубликованы Мостовичем (Metallurgie 6, 450, 1909 г.). Ref. Sprechsaal 42, 644, (1909 г.).

Окись цинка.Хим. форм. ZnO , мол. вес: 81,4.

Окись цинка употребляется в производстве специальных сортов стекла. Показатель преломления стекла с окисью цинка лишь немного больше, чем у известкового и меньше, чем у баритового и свинцового. Зато из всех основных окислов окись цинка сообщает стеклу наименьший коэффициент расширения. Стекло, содержащее окись цинка, обладает большой сопротивляемостью растяжению и сжатию. Кроме того растворимость в воде окиси цинка ничтожна¹⁾, благодаря чему цинковое стекло отличается выдающейся химической стойкостью. Вследствие высокой цены окиси цинка, применение ее ограничивается производством лабораторной посуды и некоторых сортов кронгласа.

Окись цинка употребляется, как таковая. Другие соединения цинка либо удорожают применение, либо менее чисты. В продаже окись цинка идет под названием цинковых белил; часто содержит примесь $BaSO_4$. Для тех специальных целей, которые достигаются применением окиси цинка, требуется высокая степень чистоты этого продукта. Окись цинка должна растворяться в кислотах без остатка; осадок, получаемый осаждением из кислого раствора едким натром, должен растворяться в избытке реактива. Из окрашивающих окислов, кроме окиси железа, необходимо определить еще медь. Количества взаимно заменяемых окислов цинка и кальция указаны в след. таблице:

Чтобы заменить	Посредством	Требуется
1 CaO	ZnO	1,47 ZnO
1 $CaCO_3$	ZnO	0,823 ZnO
1 ZnO	CaO	0,681 CaO
1 ZnO	$CaCO_3$	1,21 $CaCO_3$

Окись свинцаХим. форм. PbO , точка плавл. 880° , мол. вес: 222,91.

Важнейшие соединения	Формула	Мол. вес	Потеря при стеклообра- зовании	Количество, потребное для введения в стекло 1 кг. PbO	Температура плавления
Сурик	Pb_3O_4	684,73	2,33%	1,024	Переходит в окись, не плавясь

Из всех стеклообразующих окислов окись свинца наиболее напоминает ок. кальция. Она также трудно растворима и также часто применяется. Главная причина употребления окиси свинца кроется в сообщаемых ею стеклу опти-

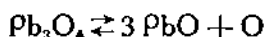
¹⁾ 0,05 мг. в 100 см.³ воды, см. стр. 119.

ческих свойствах, особенно в отношении показателя преломления. Оксид свинца легко восстанавливается даже в стекле. Свободная PbO восстанавливается водородом до металла уже при 235° . Благодаря этому, варка свинцового стекла сопряжена с трудностями: стекло очень чувствительно к действию раскаленных газов как во время самой варки, так и при его обработке на паяльной лампе или при обогреве (напр. хрусталя) после прессования. Для защиты стекла от печных газов во время варки употребляют закрытые горшки¹⁾; благодаря им, хотя и затрудняется передача тепла, но это неудобство покрывается легкоплавкостью окиси свинца, плавящейся при 880° . Температура размягчения свинцового стекла также невысока, что значительно облегчает работу стеклодува. Химическая стойкость свинцовых стекол выше известковых аналогичного состава (см. стр. 123 и 150).

Оксид свинца вводится в стекло, преимущественно, в виде сурика и глета (желтой окиси свинца).

Сурик („Minium“). Состав сурика выражается формулой Pb_3O_4 ; $2PbO \cdot PbO_2$, где PbO играет роль основания, а перекись — PbO_2 — роль ангидрида кислоты. Это подтверждается при обработке сурика азотной кислотой: PbO растворяется, в то время как PbO_2 остается нерастворимым. Цвет сурика, зависящий, вообще, от способа приготовления, варьирует от оранжевого до темно-красного; поэтому сурик называется также красной окисью свинца.

В нагретом состоянии сурик черного цвета, но при охлаждении возвращается первоначальный цвет. Сурик образуется из глета при умеренном нагреве (до 500°), но при более высокой температуре он отдает кислород и превращается снова в глет.



При этом разложении, как и при разложении углекислых солей, напр. углекальциевой соли, повышение температуры сопровождается повышением упругости диссоциации летучей составной части, в данном случае кислорода. Соответствующие различным температурам упругости приведены в след. таблице:

450° Ц — 10,5 мм.	550° Ц — 223 мм.
475 „ — 24 „	575 „ — 422 „
500 „ — 52 „	600 „ — 850 „
520 „ — 111 „	

Кислород по объему составляет $\frac{1}{5}$ атмосферного воздуха, следовательно, его парциальное давление в воздухе — 152 мм. ртутного столба, а потому выше 530° получить сурик из глета невозможно. Напротив, при этих температурах упругость диссоциации кислорода в сурике так велика, что последний разлагается на воздухе; еще ранее наступает разложение в атмосфере, лишенной кислорода; особенно быстро происходит разложение при 590° , когда упругость диссоциации кислорода больше 1 атм. Тогда сурик, не плавясь, превращается в глет, который плавится при 880° . Переход сурика в глет связан с выделением $2,7\%$ кислорода.

¹⁾ При газогенераторном отоплении удается при внимательном ведении плавки варить стекло и в открытых горшках.

Выделение кислорода начинается в первоначальной стадии плавления шихты и совершенно заканчивается еще до реакции стеклообразования. Этот кислород, хотя и не способен нейтрализовать вредное восстанавливающее действие на сплав печных газов, но в дальнейших загружаемых порциях шихты он производит сжигание заключенных в материалах органических примесей и, таким образом, их обезвреживает. Сурику оказывают предпочтение перед глетом еще по другой причине: приготовляемый накаливанием металлического свинца глет часто содержит не вполне окислившийся свинец; получение его объясняется тем, что недоведенный до конца реакции металл обволакивается глетом и, таким образом, предохраняется от дальнейшего окисления. Этот металлический свинец, растворяясь в стекле, сообщает ему трудно устранимую черную окраску. При получении сурика одновременно с глетом подвергаются окислению эти металлические остатки *). Таким образом, предпочтение сурика гарантирует отсутствие неокисленных продуктов и возможность получения чистого стекла, если приняты меры против восстановительного влияния печных газов.

Испытание. С целью фальсификации к сурику зачастую примешивают BaSO_4 **). Растворением в азотной кислоте определяют количество нерастворимых примесей, причем либо прибавляют к сурику восстановители (тростниковый сахар, молочную или щавелевую кислоту), либо предварительным прокаливанием его переводят в глет. Попутно устанавливается присутствие нерастворимой оловянной кислоты, чрезвычайно вредной, вследствие вызываемого ею помутнения стекла. Из полученного раствора осаждают свинец серной кислотой и фильтрат испытывают аммиаком на медь (синее окрашивание) и кровяной солью на железо (синее окрашивание). Присутствие марганца обнаруживается при кипячении с крепкой азотной кислотой; раствор принимает фиолетовую окраску, вследствие образования марганцовой кислоты. Висмут узнается по реакции с роданистым аммонием (желтая окраска); при помощи этой же реакции производится количественное определение колориметрическим путем ¹⁾. В сурике не должно содержаться более 0,01% Fe_2O_3 .

Окись алюминия (глинозем).

Хим. форм. Al_2O_3 ; точка плавл. около 2000° ; мол. вес: 102,2.

Неоднократно мы указывали на огромные достоинства глинозема, как стеклообразующего окисла. Он противодействует заруханию стекла и, благодаря своей ничтожной растворимости, повышает его стойкость по отношению к химическим воздействиям; наконец, глинозем увеличивает механическую прочность стекла. Введение в стекло больших количеств глинозема невозможно по причине его тугоплавкости. Однако, в смеси с остальными частями шихты точка плавления глинозема понижается настолько, что примесь его

¹⁾ Heinrichs, Glastechn. Ber. 2, 113 (1924 г.).

*) Нам неоднократно приходилось обнаруживать, правда в незначительных размерах, присутствие металлического свинца и в сурике. Ред. перев.

**) Также молотый красный кирпич. Ред. перев.

в умеренных количествах (обычно до 10%) не влечет за собой при плавке сколько-нибудь значительных трудностей.

В продаже имеются препараты глинозема отменной чистоты. В стеклоделии они, однако, редко применяются. В каолине мы имеем источник глинозема, в достаточной степени свободный от щелочей; этот материал, потому, с успехом применяется для варки стекла, совершенно не содержащего щелочей. Если отсутствие последних не ставится условием, источником глинозема могут служить полевые шпаты. Наконец там, где не потребуются полной бесцветности стекла, существует огромный столь богатый выбор глиноземных пород, что всегда удастся найти подходящий материал для введения в шихту глинозема. Описание материалов этой группы дается в дальнейшем.

3. Сырые материалы, содержащие более одного стеклообразующего окисла.

Кроме перечисленных выше буры (стр. 221), мергеля (стр. 243 и 247) и доломита (стр. 249) эта группа обнимает еще силикаты глинозема: каолин, полевой шпат и изверженные породы, а из искусственных материалов — отбросы стекольного производства: стекольный бой, шквару и т. п.

К а о л и н.

Каолин представляет собой продукт выветривания полевого шпата. Большой частью, он образовался в результате выветривания содержащих полевой шпат изверженных пород, из которых одновременно естественным путем удалялось железо. Нередко каолин встречается на первичных месторождениях в смеси с невыветрившимися остатками первоначальной породы (кварц, слюда, полевой шпат и т. д.). Путем отмучивания этой смеси можно получить чистый каолин, при этом на степень чистоты получаемого продукта влияет, с одной стороны, величина зерна примесей, с другой, способ отмучивания. Однако, и естественные каолины встречаются в достаточно чистом для практических целей виде. Состав чистого каолина выражается формулой $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, что соответствует содержанию Al_2O_3 в размере 39,5%, SiO_2 — 46,6% и H_2O — 13,9%. При нагреве до 600° каолин теряет воду. Из сказанного видно, что при употреблении совершенно чистого каолина только 86,1% от его веса входят в состав стекла. Однако, и отмученный каолин, как выше указано, содержит еще остатки первоначальной породы.

В керамике определение примесей в каолине производится путем так называемого рационального анализа ¹⁾. Этот способ, позволяющий установить в глине или каолине содержание глинистого вещества, кварца и полевого шпата, является достаточным для целей керамики, но для расчета шихт единственно надежную основу дает определение отдельных окислов посредством полного количественного анализа. Рациональный анализ, благодаря своей легкости и быстроте представляет известные удобства для текущего контроля за постоянством состава периодически прибывающих партий каолина или содержащих каолин материалов.

¹⁾ См. главу 7: Огнеупорный припас.

В следующей таблице приведены результаты рационального и химического анализа некоторых каолинов ¹⁾.

	Al ₂ O ₃	Химический анализ						Рациональный анализ		
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	Потеря от прок.	Глин. веществ.	Кварц	Полев. шпат
Каолин из Эйзенберга (Eisenberg)	36,44	47,46	1,32	0,24	0,20	0,85	13,49	29,3	5,9	1,8
Каолин-сырец из Энгельмансрейтера (Engelmannsreuther)	8,62	86,28	0,56	0,12	0,17	2,42	2,10	15,50	69,6	14,9
Каолин-сырец из Гиршау (Hirschau)	—	—	—	—	—	—	—	22,0	60,0	18,0
Тоже	38,19	47,84	0,70	0,65	—	0,66	12,2	95,25	1,75	3,00
Каолин из Кемлицца (Kemmlitz)	32,9	54,20	0,29	0,17	0,13	0,49	11,82	84,7	14,8	0,5
Каолин из Цетлица (Zettlitz)	38,67	46,13	0,70	0,08	0,00	0,11	14,29	99,4	0,1	0,5

* Каолин в СССР известен на Украине, Урале и в Сибири. На Украине отличают отмученный каолин (заводы Глуховский, Лозовиковский, Райковский, Турбовский, Киянский и из Просяного) и отложной (Глухов, Черниговской губ.; Валярка, Подольской губ.; Новоселицы, Киевской губ.; Вертиева балка, Одесской губ.; каолины, Сталинского, Мариупольского и Запорожск. округов—ст. Конские раздоры, Полога, Гайчул, Владимировка, Ивановка, Преображенка). На Урале каолин известен преимущественно в Чебаркульском районе и в окр. Челябинска; в Сибири в окр. Красноярска и в Иркутской губ. в с.-в. углу Байкала и в районе Тальцинской фарфоровой фабрики (Узкий Лог и др.).

Состав наиболее ходовых каолинов СССР.

Месторождение или название	Химический анализ								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O	Потеря от прок.	TiO ₂	
Глуховецкий	37,93	46,60	0,50	0,02	н.об	н.об	14,03	0,97	Лен. Кер. Инст.
Киянский	34,37	50,0	н.об	0,39	н.об	2,52	11,05	н.об	Хим. Лаб. Укр. Ак. Н.
Чебаркульский	26,95	59,03	0,74	0,34	0,45	3,40	9,11	1,15	Лен. Кер. Инст.

При помощи каолина, следовательно, вводится в стекло глинозем и кремнезем. В общем, для этой цели (введения главн. обр. Al₂O₃) редко приходится прибегать к употреблению каолина; разве в тех случаях, когда требуется получить стекло с одним только щелочным металлом (напр. чисто натриевое

¹⁾ Где указано „каолин-сырец“, подразумевается отмученный.

стекло без примеси калия), или совершенно не содержащее щелочей. Когда-же введение глинозема является лишь мерой против расстекловывания, можно пользоваться одним только содержащим каолин песком.

При употреблении каолина необходимо иметь в виду следующее: легкоплавкие шихты к моменту энергичного выделения воды из каолина обыкновенно уже расплавлены. Водяные пары поднимают легкий каолин вверх, где, накапливаясь, он уже с трудом растворяется в массе. Особенно отчетливо это наблюдается у легкоплавких и обладающих большим удельным весом свинцовых стекол. По этой причине каолин необходимо предварительно подвергнуть основательному обезвоживанию и измельчению. Незначительный перегрев при удалении влаги (даже до 400°) не только не вреден, но, наоборот, способствует лучшему перемолу и сплавлению каолина.

Полевые шпаты.

Полевые шпаты принадлежат к самым распространенным алюмо-силикатам; наравне с кварцем они являются главнейшими составными частями изверженных пород.

Различают два вида полевых шпатов:

1) Калиевый полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$; плоскости спайности образуют совершенно, или почти, прямой угол: ортоглаз (моноклин. сист.), микроклин (триклин. сист.).

2) Плагиоклазы; плоскости спайности образуют угол в $93-94^\circ$.

а) натриевый полевой шпат $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ —альбит;

б) кальциевый полевой шпат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ —анортит;

в) натро-кальциевый полевой шпат—смешанные кристаллы альбита (Аб) и анортита (Ан). К полевым шпатам этой группы принадлежат: олигоклаз—до Ab_2An ; андезин Ab_4An_3 , лабрадор—до Ab_6An_2 , битанит Ab_8An .

В природе состав полевых шпатов более или менее отличен от указанных типов, отчасти вследствие присутствия посторонних окислов, отчасти вследствие того, что многие полевые шпаты являются промежуточными звеньями между перечисленными классами. Наибольшим постоянством состава отличается калиевый полевой шпат. Поэтому, он употребляется в стеклоделии чаще остальных.

Сравнительно чистые полевые шпаты находятся в Богемии, Баварии и Тюрингене ¹⁾. Лучшим по качеству является полев. шпат, экспортируемый в больших количествах из Норвегии; он употребляется, главным образом, в смеси с фтористыми соединениями для замены криолита в молочном стекле. Для подобной же цели он применяется и в производстве эмали. В виду легкости, с которой полевой шпат сплавляется с остальными составными частями шихты, он является весьма удобным материалом для введения глинозема в специальные сорта стекла, если только в последних допустимы щелочи в количествах, соответствующих их содержанию в шпате. При достаточной дешевизне полевого шпата он с успехом может применяться и для варки

¹⁾ Обзор имеющихся в продаже полевых шпатов, с указанием содержащихся в них примесей и пригодности для производства фарфора дан д-ром Гакелозер-Кзббинггоффеном (Hakeloer-Köbbinghoff). Ber. der Deutschen Keram. Gesellschaft, 4, тетрадь 3, 124 (1923 г.).

обыкновенного стекла, содержащего щелочи, глинозем и кремнезем. Однако, в таких случаях употребляют более дешевые материалы. В качестве полево-шпатовых материалов, кроме собственно полевых шпатов, заслуживают внимание содержащие полевой шпат, близкие к каолиновым породам пески и пегматиты. Характерным для названных материалов является незначительное содержание железа. В керамической промышленности Германии они находят широкое применение; не мешало бы и стекольным заводам уделять им больше внимания.

Т а б л и ц а 35.
Анализы некоторых полевых шпатов 1).

Местонахождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Аналитик
Норвегия	64,44	18,75	0,65	0,27	—	13,82	2,40	Bischof
Норвегия (употреблялся королевским фарфоровым заводом в Берлине в 1877 г.)	64,98	19,18	0,33	следы	0,25	12,79	2,32	Sege 1877 г.
То же 1885 г.	64,32	19,41	0,14	„	0,35	12,90	2,10	„ 1891 г.
Вунзидель (в Фихтельгебирге) (Wunsiedel)	65,30	20,93	0,22	0,32	—	8,61	3,67	Kellermann
Вейден (Верх. Пфальц-Бавария) (Weiden)	65,49	19,44	0,59	0,86	0,89	1,95	10,17	Bischof
Гагендорф бл. Вейдена (Hagendorf)	64,8	19,83	0,22	—	следы	11,63	3,23	Sege
Тиршенройт (Верхний Пфальц) (Tirschenreuth)	64,08	21,73	0,93	0,53	0,78	1,48	10,08	Bischof

Сюда относится неправильно именуемый полевым шпатом пегматит из Штребеля на Цоптене близ Бреслава (Общество на вере „Feldspat-Ströbel“, в Штребеле—Бреславский округ), являющийся весьма ценным материалом для стекловарения (см. анализ).

Химич. анализ.	Рациональный анализ.
Потеря от прокаливании = 0,67%; Fe ₂ O ₃ = 0,21% „	Полевой шпат = 64,3% „
SiO ₂ = 76,06 „ K ₂ O = 4,68 „	кварц = 26,1% „
Al ₂ O ₃ = 14,60 „ Na ₂ O = 3,95 „	глинистого вещества = 9,6% „

* В СССР полевые шпаты добываются в Карелии (о. Оленчик, Панфилова Варакка) и на Урале: в Касилинской даче — Свистунов Лог — у Вишневых Гор, в Режевской Даче (у с. Сокодова, Останино, Галанино), Монетной даче (Аду) и друг. Небольшая добыча существует в Сибири, в окр. Канска и в р. Косой, степи на с. берегу Байкала. Содержание Fe₂O₃ в полев. шпатах очень небольшое и редко превышает 0,3%; содержание K₂O + Na₂O 14—16%. Украинские шпаты по качеству хуже и содержат несколько больше Fe₂O₃; они б. ч. пегматиты а не чистые полевые шпаты.

1) Bischof. Dingl. Journ. 222, 265.—Sege. Tonindustrie-Zeitung 1877 г. № 45.

Химический анализ некоторых русских полевых шпатов.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Потеря от прож.	Гигроскопич. зав. при 105°	
Карелия: Оленчик . .	62,76	18,24	0,28	1,02	сл.	1,42	0,19	12,83	1,99	0,92	0,14	Геол. Ком.
„ Панфил. Варка .	65,11	19,04	нет	0,20	нет	0,23	0,05	13,01	2,13	0,11	—	Ак. Наук.
„ Еловая Губа . .	63,54	22,87	нет	1,15	—	3,11	0,14	0,81	8,76	0,18	0,12	Геол. Ком.
Украина: б. Волынк. губ. Переверзня .	61,46	20,44	1,60	H.O	H.Oп	0,32	сл.	15,86	—	—	—	?
„ М. Городище.	64,75	19,26	0,18	H.O	H.Oп	0,18	11,32	3,70	0,45	—	—	Лен. Кер. Инст.
Урал: ст. Реж. . . .	66,08	18,72	0,16	H.O	0,06	0,22	нет	10,08	4,07	0,59	0,08	„
Сибирь: Краснояр. окр.	64,98	19,20	0,06	H.O	нет	0,20	нет	13,34	1,48	0,33	0,15	„

Изверженные породы.

Изверженные породы составляют значительную часть земной коры; они, главным образом, состоят из следующих окислов: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, CaO, MgO, Na₂O и K₂O; эти же окислы входят в состав большинства обыкновенных сортов стекла. Поскольку этому не препятствует содержащийся в них во многих случаях высокий процент железа, названные породы могут служить в качестве дешевого сырья. Для зеленого стекла присутствие железа является даже желательным, так как оно делает излишним применение соответствующих красителей.

Состав изверженных пород не лишен известной закономерности. Содержание кремнезема колеблется в пределах от 30% до 80%. Принимая за норму содержание SiO₂ в полевом шпате в размере 65%, делят породы на кислые, с содержанием SiO₂ больше 65%, нейтральные—SiO₂ от 52% до 65%—и основные—SiO₂ менее 52%. В значительной части изверженных пород полевой шпат является существенной примесью. Если к этому прибавить еще разнообразие в составе отдельных представителей полевошпатовой группы с их переходами от богатых альбитом типов к богатым анортитом, то станет понятным, что эти свойства, в большей или меньшей мере, должны выступать и в изверженных породах. По мере того, как порода обогащается двухвалентными элементами (кальциевый полевой шпат), убывает содержание кремнезема и щелочей и одновременно возрастает содержание глинозема. Так как выгоднее прибавлять к шихте известь, чем соду или поташ, то преимущественно пользуются изверженными породами, бедными кальцием, но богатыми калием и натрием. К тому же чрезмерный процент глинозема имеет свои неудобства, во-первых, потому, что требуется более высокая температура варки, во-вторых, что богатые анортитом полевые шпаты обладают большей склонностью к кристаллизации, и, наконец, пониженная при более высокой температуре пластичность стекла затрудняет работу выдувания. По этим причинам стекольные заводы предпочитают применять кислые породы. В Германии, в частности, в ходу следующие породы:

Глубинные.

Гранит (калиев. полев. шпат—кварц, слюда).

Сиенит (калиев. шпат, роговая обманка без кварца).

Изверженные породы.

Кварцевый порфир (полевой шпат, кварц).

) Трахит (калиевый полев. шпат, роговая обманка).

) Порфиры не содержащие кварца.

Указанное правило нарушается, когда порода содержит много нефелина, который имеет формулу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и содержит 42,25% SiO_2 , 35,92% Al_2O_3 и 21,83% Na_2O . Высоким содержанием щелочи ¹⁾ отличаются все вообще породы с значительной примесью нефелина, почему они являются ценным сырым материалом; самой известной породой этой категории является фонолит, широко применяемый для стекловарения *).

Таблица 56.

Анализы некоторых изверженных пород.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Cl	H_2SO_4	H_2O	Потеря от прокалива.
Гранит из Пассау (Passau) . . .	73,13	10,50	3,16	—	—	—	1,12	9,04	1,80	—	—	0,45	0,80
Кварцевый порфир (Halle) . .	72,24	13,63	3,05	—	0,13	0,95	0,66	5,24	2,95	—	—	0,21	1,05
Сиенит Plauen близ Дрездена . . .	59,83	16,85	—	7,01	—	4,43	2,61	6,57	2,44	—	—	1,29	—
Трахит из Drachenfels'a	65,14	17,45	4,72	—	—	1,80	1,02	4,72	4,51	—	—	0,62	—
Фонолит с нефелином (Hohentwiel)	55,21	21,78	2,06	2,01	—	2,10	0,13	3,48	10,64	—	0,46	2,07	—
Фонолит с нефелином (Zittau)	59,17	19,74	3,39	—	—	0,92	0,15	6,45	8,88	—	—	1,18	—
Фонолит с лейцитом с Лаахского оз.	48,25	16,63	—	6,53	—	7,82	1,23	6,52	9,42	0,26	1,68	1,94	1,10CO ₂
	48,95	18,43	—	9,10	—	6,42	1,43	6,90	6,51	—	0,37	1,79	1,24CO ₂
Фонолит Объединения хим. зав. Лаахен (Rhenania)	50,3	24,00	2,3	—	—	1,20	0,30	9,50	8,1	—	—	3,20	—

¹⁾ Подобную же роль играет аналогичный по составу лейцит $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

*) Месторождения нефелина в СССР встречаются, главным образом, в следующих районах: на Кольском полуострове, на Урале и Восточных Саянах. На Кольском полуострове в районе Мурманской жел. дор. имеются богатые залежи нефелинового сиенита, особенно песков, который является пригодным сырьем для темного бутылочного стекла. В этом отношении успешные опыты произведены в Ленинградском Керамическом Инст. Ред. перев.

Приведенные в таблице анализы некоторых изверженных пород, пригодных как сырье для стеклоделия, характеризуют состав этих материалов лишь в общих чертах. Употребление подобных материалов на практике в каждом отдельном случае возможно лишь на основе специального анализа данной породы *).

* В СССР в разных местах имеются огромные запасы изверженных пород, пригодных для стекловарения, как напр.: андезиты, базальты, гнейсы, граниты, нефелины, обсидианы, пегматиты, порфиры, трахиты, фонолиты и др.

Андезит уже давно применяется в качестве составной части шихты на Боржомском бутылочном заводе. В последнее время делаются успешные попытки применения других горных пород, напр., уже упомянутого нефелина, кавказских трахитов, даже трасса и липарита (Экспер. Инст. Силик. см. Кер. и Стек. № 2 стр. 69).

Состав некоторых русских горных пород.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Потери при про- кал.	Анализ.
Андезит (Кавказ)	61,4	17,4	7,6	6,8	—	5,80	—	?	Тифлис. хим. лаб.
Нефелинов. сиенит (Мур- ман)	56,92	22,47	2,45	0,81	0,25	8,06	6,53	1,59	Ленингр. Кер. Инст.
Обсидиан (Армения) . .	74,08	15,01	1,08	1,44	0,84	1,84	5,76	0,23	?
Трахит (Кавказ, Бештау)	71,20	14,39	2,13	2,40	0,41	5,74	3,99	0,88	—

Стекольный бой.

Стекольный бой разного вида (набель, битые изделия, шквара и т. п.) является прекрасным плавнем. Преимущества его более подробно изложены в главе „плавка стекла“. Из общих замечаний относительно состава боя мы ограничимся указанием на недопустимость употребления боя разного состава. Каждый сорт боя должен храниться изолированно от остальных. Необходимо оберегать бой от загрязнения пылью и железом.

4. Вещества, способствующие освещению.

Для осветления стеклянной массы, т. е. для получения чистого, прозрачного, без камней, пузырей и т. д. стекла (см. гл. 3) применяется целый ряд веществ, из коих наиболее употребительными являются мышьяк, селитра и плавиковый шпат. О последнем будет сказано при обзоре фтористых соединений.

Трехокись мышьяка („белый мышьяк“).

Хим. формула As₂O₃; молек. вес: 198.

В природе трехокись мышьяка редко встречается. Значительные количества получаются, как побочный продукт при обработке руд, содержащих мышьяк. Продажные сорта трехокиси мышьяка отличаются достаточной чистотой, что объясняется получением их по способу возгонки. Быстрым охла-

ждением паров возгоняемого мышьяка получают порошок, так назыв. „мышьяковую муку“. Кусковой продукт получается медленным охлаждением расплавленной трехокиси, причем сначала мышьяк застывает в стекловидную массу, которая от присутствия влаги мутнеет и теряет вид стекла. Трехокись мышьяка испаряется без плавления по той причине, что при атмосферном давлении точка кипения лежит ниже точки плавления. В точности эти температуры неизвестны, но из величины упругости пара при средних температурах ¹⁾, ($241^{\circ}\text{C} = 6,3\text{ мм}$; $280^{\circ} = 42\text{ мм}$; $307^{\circ} = 110,6\text{ мм}$) следует, что уже при 297° упругость пара должна равняться $\frac{1}{10}$ атм., и точка кипения — лежать около 400° . Удельный вес трехокиси мышьяка равен 3,7. Он весьма ядовит: доза в 0,06 гр. является для человека смертельной. Обращение с мышьяком требует, следовательно, особой осторожности. Действие трехокиси мышьяка, как очистителя, преимущественно, механическое и основывается на высокой упругости его пара при температуре огненно-жидкого сплава. Брошенный на поверхность расплавленного стекла кусок „белого мышьяка“ (в этом случае употребляется исключительно в кусках), вследствие своего большого удельного веса, падает на дно и начинает быстро испаряться. При этом пары поднимаются в виде больших пузырей, энергично перемешивая сплав и, тем самым, способствуя его превращению в однородную массу. Параллельно протекает и химическое действие мышьяка, но оно не вполне выяснено даже в наши дни. Подробности читатель найдет в главе 3, в отд. „Освещение и студка“.

Белый мышьяк применяется еще для уничтожения красноватого оттенка стекла, вызванного избытком обесцвечивающих селена и марганца. Осторожным прибавлением небольшими кусками мышьяка можно достигнуть исчезновения этой окраски; при этом избыток селена, вероятно, улетучивается, марганец же восстанавливается до закиси, окрашивающая сила которой значительно слабее.

Необходимо иметь в виду, что действием трехокиси мышьяка ослабляется окраска, сообщаемая стеклу также и другими окислами *).

Селитра.

Различают два вида селитры:

Натриевую селитру, или чилийскую: NaNO_3 ; точка плавления 318° молек. вес: 85,06.

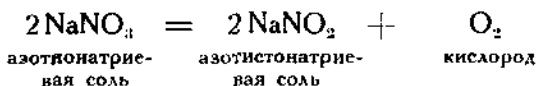
Натриевая селитра представляет собой натриевую соль азотной кислоты.

Чилийская селитра залегает мощными отложениями в лишенных дождей побережьях Чили и Перу. Очистка ее производится путем перекристаллизации. Очищенная селитра содержит: 99—99,5% NaNO_3 и незначительные количества NaCl , Na_2SO_4 и влаги. То же следует сказать и о всех искусственных сортах этой соли. Натриевая селитра кристаллизуется в больших прозрачных ромбоэдрах. Азотнатриевая соль содержит 36,47% Na_2O и 63,53% N_2O_5 (ангидрида азотной кислоты).

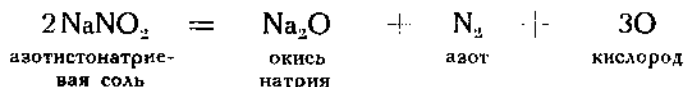
¹⁾ Stelzner, Diss. Erlangen 1901 г. и. Niederschulte, Diss. Erlangen 1903 г.

*) В СССР мышьяковые руды встречаются на Урале, в Сибири, Кавказе и др. местах. Ред. перев.

Плавится при 318° , а при немного высшей температуре начинает выделять кислород, причем образуется азотистонатриевая соль, или натриевая соль азотистой кислоты.



Азотистонатриевая соль тоже непостоянна при высокой температуре, разлагаясь от повышения ее с выделением азота и кислорода.



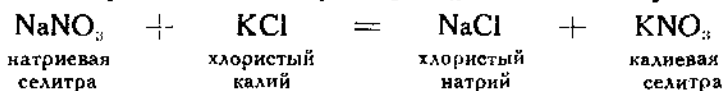
В противоположность калиевой селитре натриева гигроскопична. Из селитры в состав стекла переходит одна только окись натрия: потеря, следовательно, составляет 63,5%. Для введения в стекло 1 весовой части окиси натрия необходимо взять 2,74 вес. части селитры. При взаимной замене следующие количества являются эквивалентными.

1	вес. часть	натриевой селитры	0,624	в. ч.	кальцин. соды.
1,6	"	"	"	1	" " " "
1	"	"	"	0,835	" " сернонатриев. соли (100%).
1,2	"	"	"	1	" " " " (100%).
0,841	"	"	"	1	" " калиевой селитры.
0,813	"	"	"	1	" " поташа (100%).

Калиевая селитра, азотнокалиевая соль. Хим. формула KNO_3 ; мол. вес: 101,16; точка плавления 340° .

Калиевая селитра представляет калиевую соль азотной кислоты.

В Германии калиевая селитра получается, преимущественно, из натриевой и хлористого калия путем реакции обменного разложения:



Условия растворимости благоприятны для получения весьма чистой калиевой соли. В последнее время таким путем получают практически чистую калиевую селитру (99,9% KNO_3).

Калиевая селитра содержит 46,54% окиси калия K_2O и 53,46% ангидрида азотной кислоты N_2O_5 . Плавится при 340° . Подобно натриевой селитре, она около 500° разлагается на азотистокалиевую соль и кислород, а при высших температурах на азот, кислород и окись калия. В состав стекла входит только окись калия. Азот и кислород, как газы, улетучиваются. Потеря, следовательно, составляет 53,5%. Для введения в стекло 1 вес. ч. K_2O необходимо взять 2,15% в. ч. KNO_3 . Взаимно эквивалентными являются следующие количества:

1,00	в. ч.	калийной селитры	=	0,684	в. ч.	поташа
1,46	"	"	=	1	"	"
1,19	"	"	=	1	"	натриевой селитры
1,91	"	"	=	1	"	кальцин. соды (100%).

Действие натриевой и калиевой селитры основывается на выделении окисляющих газов, способствующих сгоранию органических примесей и вызывающей желтизну стекла серы. Обладая низкими температурами плавления, эти соли ускоряют процесс расплавления шихты и, в то же время, оказывают растворяющее действие на более тугоплавкие ее составные части. Выделяющиеся газы вызывают перемешивание жидкого сплава, благодаря чему последний во всей своей массе приобретает однородность состава и физических свойств; по новейшим воззрениям ¹⁾, селитра также усиливает действие мышьяка и тем способствует более совершенной и полной очистке стекольной массы от мелких пузырей и т. п. При более низкой температуре мышьяковистый ангидрид окисляется за счет селитры и, наоборот, отщепляет кислород при более высоком жаре. Благодаря этому мелкие пузыри поднимаются на поверхность. Ценность селитры заключается, главным образом, в том, что она парализует вредное восстановительное действие углеродистых примесей и пламени. В силу этого применение селитры не должно иметь места во всех тех случаях, когда необходим восстановительный режим варки (напр. при варке медного рубина), или когда, для проведения варки необходима, примесь угля (сульфатная шихта). Применению селитры в больших размерах препятствует, кроме высокой цены, ее разъедающее действие на горшки. Обыкновенно, в виде селитры вводится не более 15% щелочи, а для хрусталя не более 10%. Не следует забывать, что с селитрой в стекло вводится щелочь, а потому при составлении шихты соответственно необходимо убавить количество соды или поташа (см. выше). Иногда селитру прибавляют при „холодном ходе“ печи, чтобы ускорить процесс плавки; в этом случае селитру следует прибавить ровно в таком количестве (начиная с 1 кг. на 100 кг. песка), какое необходимо для названной цели; необходимо, при этом, соответственно убавить количество щелочи.

Натриевая селитра всегда притягивает влагу. Перед отвешиванием ее необходимо сушить (не выше 300°). Кроме тех случаев, когда присутствие калия нежелательно, употребляют негигроскопичную калиевую селитру. Из продажных сортов предпочтительна так называемая „рафинированная“ селитра *).

* В СССР селитра добывалась и добывается в очень небольшом количестве в Туркестане в окр. г. Асхабад, около с. Багир, на солончаке Шор-Кала, в Хивинском оазисе, в Киргизской респ. (у Курган-Рабат); имеются указания на Кавказ, Закавказье. Крым — но все это весьма малого промышленного значения.

5. Красители и обесцвечивающие вещества.

По существу между процессами окрашивания и обесцвечивания стекла различия не существует, так как обесцвечивание заключается в сообщении стеклу окраски, уничтожающей собственную окраску стекла (см. гл. I, стр. 189 и 190). Поэтому, вещества, применяемые для той и другой цели, принадлежат к одной и той же группе материалов. Для окраски стекла каким нибудь окислом можно применять всевозможные его соединения, но мы ограничимся

¹⁾ Zschimmer, Theorie d. Glasschmelzkunst (Jena 1924 г.). Кн. II, стр. 88 и сл.

обзором лишь тех, которые вошли во всеобщее употребление. Иногда можно встретить еще рецепты шихт с красителями далеко непостоянного состава, но, в общем, следует отметить происшедшую в этом отношении перемену; продукты неопределенного состава почти вышли из употребления; их вытеснили выпускаемые химическими заводами препараты высокой степени чистоты. Лишь применением таких материалов обеспечивается повторное получение одного и того же определенного оттенка; к тому же они, большей частью, употребляются в сравнительно небольших количествах, и разница в цене, поэтому, роли не играет. Сказанного достаточно, чтобы предпочесть, где это возможно, употребление чистых препаратов.

Соединения железа.

Элемент: железо; хим. символ Fe; ат. вес: 55,84.

Закись железа FeO , мол. вес 72, соединение двухвалентного железа с кислородом. Закисная форма железа постоянна только в соединениях; окрашивает стекло в зеленый цвет. По наружному виду черный порошок, весьма легко окисляющийся, при хранении на воздухе часто переходит в окись, причем масса раскаливается. В продаже чистая закись железа, следовательно, существовать не может, она всегда содержит окись.

Окись железа Fe_2O_3 , мол. вес 160, соединение трехвалентного железа с кислородом. Окись железа образуется при разложении железных солей летучих кислот, при обжиге железного колчедана на воздухе и при прокаливании железного купороса. При этом, в зависимости от температуры, получаются продукты различной окраски (светло-красный, красновато-коричневый, фиолетово-красный), известные под наименованиями „*Caput mortuum*“, „колькотар“, „английская красная“ и т. п. Под названием „мумия“ окись железа употребляется для полировки зеркального стекла.

Приготавливаемая из железного купороса окись железа играет в красильном деле большую роль, заменяя во многих случаях свинцовый сурик. Достижение светлокрасных оттенков облегчается прибавлением извести, в присутствии которой превращение сернок. соли в окись совершается при более низкой температуре; в этом случае окись железа содержит значительные количества гипса, который при варке вызывает в стекле накипь. Необходимо, поэтому, окись железа подвергнуть испытанию на присутствие серной кислоты. Существует также водная окись железа, которая получается в виде хлопьев красновато-бурого цвета при осаждении из растворов окисных солей железа посредством щелочи, аммиака, извести и др. оснований. Таким образом, приготавливается продажная „бурая окись железа“ (*Eisenoxyd braun*). Количество содержащейся воды непостоянно. В природе также встречается водная окись железа (бурая стеклянная голова, бурый железняк, болотная руда).

Окись железа окрашивает стекло в желтый до коричневатого цвет. Для этой цели предпочтительно пользоваться, по возможности, светлыми сортами водной окиси железа, свободной от гипса.

Закись-окись железа Fe_3O_4 , мол. вес — 232, по степени окисления занимает промежуточное положение между окисью и закисью железа. При высокой температуре это наиболее постоянное соединение железа. Образуется при сгорании железа (окалина). При сильном прока-

ливании окись железа теряет кислород и переходит в закись-окись: $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}$. Природный магнитный железняк представляет собой закись-окись железа. Ею же является продажная „черная окись железа“ (Schwarzes Eisenoxyd).

Переход различных окислов железа друг в друга осложняется образованием между ними твердых растворов (смешанных кристаллов). Упругость диссоциации Fe_2O_3 в силу этого, стоит в связи с концентрацией растворенной в нем FeO . Хотя упругость диссоциации кислорода в определенных смесях FeO и Fe_2O_3 для различных температур известна¹⁾, но на этом основании не представляется возможным сделать выводы относительно отношения $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ в стекле при данной температуре, так как в стекле картина чрезвычайно осложняется. Попытки в этом направлении сделаны Гоштетером, Робертсом и Сосманом (Hostetter, Roberts и Sosmann).²⁾ Сернокислая соль закиси железа, железный купорос—форм. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, мол. вес 278,2 кристаллизуется в светло-зеленых призмах.

Случаи, когда окраска стекла от железа нежелательна, также часты, как и обратные, когда специально стремятся эту окраску вызвать. Выше было указано, что свободные от железа сырые материалы являются большой редкостью. Вследствие этого всякое стекло в большей или меньшей степени окрашено. Намеренно окрашивается железом почти одно только бутылочное стекло; в этом случае, по большей части, нет надобности применять красители, так как идущие на приготовление бутылок материалы (песок, известь, мергель и различные силикатные породы) сами по себе содержат достаточное для окрашивания стекла количество железа. В исключительных случаях, когда содержание соединений железа в названных материалах недостаточно, можно прибавить какую-либо местную богатую железом глину, болотную руду, темного цвета базальт и т. д. Лучшие сорта стекла редко окрашиваются одним только железом: обычно, к нему прибавляются еще другие красители для получения того или другого оттенка. В подобных случаях рекомендуется красная окись железа („Eisenoxyd rot“). При отсутствии в ней нерастворимых в серной кислоте примесей, в частности гипса, она может считаться почти чистой окисью. Водная окись железа, вроде бурой окиси („Eisenoxyd braun“), большей частью, также в достаточной степени свободна от примесей, но содержание в ней окиси железа непостоянно (необходимо, поэтому, определять потерю от прокаливании).

Употреблять железный купорос не рекомендуется, так как всякое сернокислое соединение вредно влияет на процесс варки.

Соединения марганца.

Элемент: марганец; хим. символ Mn; ат. вес: 54,93.

Марганец образует ряд соединений различных степеней окисления. Нас интересуют, главным образом, следующие окислы:

Закись марганца, MnO , мол. вес 71,0; с трудом получаемое, легко распадающееся соединение; с крепкими кислотами, напротив, обра-

1) Hostetter und Sosmann, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1188, (1916 г.).

2) Journ. Am. Cer. Soc. 4, 927, (1921 г.).

зует ряд самых прочных солей; соли других окислов марганца переходят в соли закиси. В водном растворе и в виде кристаллов, содержащих кристаллизационную воду, соли закиси марганца слабо розового цвета; безводные кристаллы белого цвета.

Оксись марганца Mn_2O_3 , молек. вес 157,9. Коричневато-черный порошок, получаемый осторожным прокаливанием других окислов марганца в струе воздуха. Соли окиси марганца и крепких кислот постоянны только на холоду. Раствор сернокислой окиси марганца фиолетового цвета.

Оксись марганца, как уже указывалось, является тем именно окислом, который сообщает стеклу фиолетовую окраску. Подробно об окиси марганца в стекле будет сказано в дальнейшем.

Перекись марганца, пиролюзит, MnO_2 , мол. вес 87—самая распространенная марганцевая руда; встречается в виде серовато-черных ромбических кристаллов, а также волокнистых и плотных агрегатов. В Тюрингене, близ Гиссена и т. д. имеются месторождения пиролюзита, но самые его богатые залежи и притом высокой степени чистоты находятся на Кавказе *). Будучи сама весьма постоянным соединением, перекись марганца, однако, не дает солей. При нагревании она превращается в окись ¹⁾, а в присутствии кислот раскисляется до закиси. Во время плавки происходит разложение перекиси на кислород и окись марганца, что сообщает стеклу фиолетовую окраску. Ценность перекиси марганца определяется, с одной стороны, возможно высоким содержанием марганца, с другой—ничтожным содержанием железа, так как последнее нейтрализует обесцвечивающую способность препарата.

Марганцево-калиевая соль $KMnO_4$, мол. вес 158. Высшим окислом марганца является Mn_2O_7 ; гидрат его—марганцевая кислота $HMnO_4$; образует соли со многими основаниями. Самая распространенная, всем известная из этих солей—калиевая; $KMnO_4$ —кристаллизуется в темнофиолетовых кристаллах, образующих с водой раствор малинового цвета. При нагревании марганцевокалиевая соль распадается, и, образуя ряд промежуточных продуктов распада, в конце концов дает окись марганца, окись калия ²⁾ и кислород. Таким образом, действие марганцевокалиевой соли аналогично действию перекиси марганца, перед которой она имеет преимущество в отношении высокой чистоты, точно определенного содержания марганца и максимального содержания кислорода. Богатство кислородом в связи с содержанием окиси калия делает ее по действию на стекло похожим на селитру, конечно, с той разницей, что здесь в стекло вводится окрашивающий окисел. 100 в. ч. марганцевокалиевой соли дают 50 в. ч. Mn_2O_3 и 29 в. ч. окиси калия. Потеря от выделения кислорода составляет 20,2%. По количеству вводимого в стекло марганца 144,4 ч. $KMnO_4$ эквивалентны 100 в. ч. 100%-ной MnO_2 .

*) В Чиагурах. Встречается еще около Никополя, но этот менее чист: до 81% MnO_2 . Ред. перев.

¹⁾ Упругость кислорода перекиси марг. при 448° Ц. = 125 мм.; при 478°—200 при 536°—1040 (Askensay и Klonowsky, Z. f. Electroch. 16, 104 (1910 г.).

²⁾ Askensay u. Solberg. Nernst-Festschrift 1912 г., стр. 53 (Halle, bei Knapp).

При варке стекла перекись марганца, с одной стороны, окисляет находящуюся в сплаве закись железа (вместе с тем изменяет цвет стекла) и, с другой, сама подвергается восстановительному действию различных составных частей шихты; влияние последней бывает весьма разнообразно, но во всех случаях частично парализует действие перикиси.

Непрочность солей окиси марганца свидетельствует о малой устойчивости последней. В то же время именно окись марганца является тем соединением, которое вызывает обесцвечивание стекла. Этим объясняется, что продолжительным нагреванием окрашенного окисью марганца стекла можно уничтожить его окраску: окись марганца превращается в слабо окрашивающую закись. В присутствии восстановителей это превращение совершается особенно быстро. Если накаливать окрашенное окисью марганца фиолетовое стекло в восстановительном пламени, оно обесцвечивается. Следовательно, всякая возможность восстановления, будь то пламенными газами, или шихтой, уменьшает количество активного марганца. Если к шихте не прибавлено угля, то применение богатого активным кислородом пиролюзита служит некоторой гарантией от восстановления. В сульфатных же шихтах огромное количество перекиси марганца обесцвечивается благодаря примеси угля: в этих случаях производится бесполезная трата пиролюзита, и было бы экономнее вводить марганец не в шихту, а в сваренное стекло. Такой способ, однако, связан с другими затруднениями: перекись марганца, падая на дно (удельный вес 4,5—5,0), производит неравномерную окраску стекла; возникает необходимость в энергичном бурлении. Независимо от всех этих затруднений действие перекиси марганца не поддается точному учету: дело в том, что в жидком сплаве окись марганца довольно непостоянна, и степень окраски или обесцвечивания в значительной степени зависит от продолжительности и температуры варки. Невозможно с уверенностью предвидеть, какая часть введенного марганца останется в виде окиси. При обесцвечивании такая неуверенность значительно неприятнее, чем при окрашивании в более или менее густые тона, так как в первом случае необходимо улавливать тончайшие оттенки, между тем, как во втором имеется возможность исправить густоту цвета применением других окислов. К сказанному следует добавить, что в оптическом отношении обесцвечивание марганцем далеко не является совершенным. Все это заставило искать замены марганца. В качестве таковой сначала была найдена окись никкеля, затем селен¹⁾.

Соединения хрома.

Элемент: хром; хим. симв. Cr; атомн. вес: 52.

Хром образует множество различных соединений; из них наиболее важными являются соединения окиси хрома и хромовой кислоты.

Окись хрома, Cr_2O_3 , мол. вес 152, обычно, представляет собой зеленый порошок, но может быть получен и в более крупном кристаллическом состоянии. Оттенок зависит от способа приготовления. Окрашивает стекло в зеленый цвет с сильно желтоватым оттенком (см. стр. 188).

Самую окись хрома применяют неохотно, так как она медленно растворяется в сплаве, и ее трудно перемешать с шихтой до такой степени равномерно, как растворимые в воде соли хромовой кислоты.

¹⁾ См. стр. 204.

Соли хромовой кислоты.

а) Хромовокалиевая соль, K_2CrO_4 , — мол. вес 194,2, — содержит 48,5% K_2O в 51,5% хромового ангидрида CrO_3 . Из 100 в. ч. этой соли в стекло переходит 39,15 в. ч. окиси хрома Cr_2O_3 .

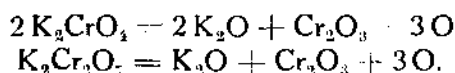
K_2CrO_4 кристаллизуется в желтых ромбических пирамидах; растворяется на холоду в двойном по весу количестве воды; раствор желтого цвета.

б) Хромпик, двуххромокалиевая соль, $K_2Cr_2O_7$, — мол. вес 294,2; 100 в. ч. этой соли дают 32 в. ч. окиси калия и 68 в. ч. хромового ангидрида и 51,7 в. ч. окиси хрома. Кристаллизуется в оранжевых кристаллах триклинической системы. При обыкновенной температуре растворяется в десятикратном по весу количестве воды.

в) Хромовонатриевая соль, $Na_2CrO_4 + 10 H_2O$, мол. вес 342, содержит 18,14% окиси натрия (Na_2O), 29,25% хромового ангидрида (CrO_3) и 52,61% H_2O . Желтые кристаллы, расплывающиеся на воздухе, легко растворяются в воде. 100 в. ч. Na_2CrO_4 дают 22,22 в. ч. Cr_2O_3 . Высушиванием или кристаллизацией при температуре выше 30° можно получить безводную соль: Na_2CrO_4 , содержащую 39,17 Na_2O и 60,83% CrO_3 , 100 в. ч. ее дают 48,02 в. ч. Cr_2O_3 .

г) Двуххромовонатриевая соль, натриевый хромпик, $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2 H_2O$, молек. вес 298,37; содержит 20,81% окиси натрия (Na_2O), 67,13% хромового ангидрида (CrO_3) и 12,06% воды; 100 в. ч. этой соли дают 51 в. ч. Cr_2O_3 . $Na_2Cr_2O_7$ кристаллизуется в оранжевых кристаллах.

При высоких температурах, следовательно, и при варке стекла, все хромовые соли распадаются с выделением кислорода на окись хрома и окись калия или натрия.



Образующаяся при этом распаде окись хрома окрашивает стекло в желтовато-зеленый цвет. В легкоплавких стеклах реакция разложения хромовокислых солей может быть неполной, в таких случаях желтый оттенок бывает более заметен. Весьма существенной является небольшая растворимость окиси хрома в стекле. Когда предел растворимости превзойден, нерастворившаяся окись хрома остается в стекле в виде мелких вкраплений. При большом избытке хромпика последний выделяется в стекле в виде блестящих темно-зеленых кристаллических блесков. Таким путем получается хромовый авентурин.

Соединения меди.

Элемент: медь; хим. символ Cu ; атомн. вес: 63,57.

Медь применяется в стеклоделии почти исключительно в виде двух своих окислов: закиси и окиси.

Закись меди, Cu_2O , мол. в. 143,2; получается восстановлением окисных солей в щелочном растворе; ярко-красный кристаллический порошок. При обыкновенной температуре на воздухе не окисляется.

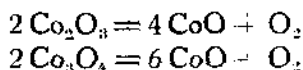
Окись меди, CuO , мол. вес 79,6; черный порошок, образующийся при прокаливании меди на воздухе. Так называемая медная окалина, пред-

ставляет собой не чистую окись меди, а содержит еще переменные количества закиси и металлической меди. Длительным прокаливанием на воздухе окалина всецело превращается в окись меди. Окалина часто фальсифицируется. Чистая окалина должна без остатка растворяться в слабой азотной кислоте.

Соединения кобальта.

Элемент: кобальт; хим. символ Co; атом. вес: 58,97.

Кобальт дает две степени окисления: закись и окись. Из окислов наиболее постоянным является окись кобальта (отчасти окись-закись), но соли относятся исключительно к закисной форме. В стекле существует закись кобальта, CoO , с мол. весом 75; она сообщает стеклу синий цвет. В продаже закись кобальта, вследствие легкой своей окисляемости, в чистом виде не встречается. При окрашивании стекла высшие окислы кобальта при переходе в закиси выделяют кислород ¹⁾.



Окись кобальта: Co_2O_3 ; мол. вес 166; темнокоричневый порошок, получающийся умеренным накаливанием азотнокислого кобальта на воздухе. Чистая окись кобальта дает 90,4% закиси. Большинство ее технических сортов готовится прокаливанием, и, поэтому, их состав не отвечает формуле Co_2O_3 , а скорее, и то не совсем точно, соответствует формуле Co_3O_4 . Более всего приближается к формуле Co_3O_4 состав продажной „серой“ окиси кобальта, дающей 93,4% CoO . Возможны загрязнения окислами других металлов. Свободная от таких примесей окись кобальта называется чистой окисью кобальта (фабричная марка RKO-Reines Kobalt Oxid = чистая окись Co).

Наряду с упомянутыми чистыми продуктами существуют и такие, которые получаются непосредственным прокаливанием богатых кобальтом руд. Они называются „Сафлор“ (Safflor также Zaffer). Встречаются следующие марки: OS (ordinärer Safflor), т.-е. обыкновенный, низкосортный сафлор и MS (mittlerer S.), т.-е. среднего качества с.; FS (feiner S. — высокого качества сафлор). Повторение букв обозначает промежуточные, или высшие сорта.

Следует еще упомянуть о „смальте“, представляющей собой кобальтово-силикатное стекло с содержанием от 2 до 7% закиси кобальта.

Вызываемая закисью кобальта окраска чрезвычайно интенсивна (см. стр. 188). Руководством при применении препарата служит количество содержащейся в нем закиси кобальта; от величины его зависят густота окраски и различные ее оттенки, поэтому гораздо надежнее пользоваться чистой окисью кобальта. Окись кобальта помимо своей роли, как красителя, применяется еще для усиления недостаточно обесцвечивающего действия пиролюзита и окиси никкеля.

¹⁾ При 905° давление O_2 равно его парциальному давлению в воздухе, т.-е. прибл. $\frac{1}{5}$ атом. (Foote u. Smith. Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1344, 1908 г.).

Соединения никкеля.

Элемент: никкель; хим. символ Ni; ат. вес: 58,7.

Никкель образует две степени окисления: закись и окись. Соли образует только закись. Она и является в стекле окрашивающим началом. Окись никкеля в процессе варки переходит в закись. Ценность какого либо препарата никкеля, следовательно, определяется количеством получаемой закиси никкеля.

Закись никкеля NiO , мол. вес 74,7. Получается прокаливанием легко разлагающихся соединений, вроде гидроокиси, углекислой или азотнокислой соли никкеля. Закись никкеля представляет собой зеленый порошок; находится в обращении под названием „серозеленого никкеля“ (*Nickeloxyd grau-grün*); чистая закись содержит 100% NiO .

Гидрат закиси никкеля: Ni(OH)_2 ; мол. вес 92,7 — водная закись никкеля; порошок яблочно-зеленого цвета с несколько переменным содержанием воды; теоретически Ni(OH)_2 содержит 80,60% красящей закиси никкеля. Гидрат закиси никкеля в продаже называется „зеленым никкелем“ (*Nickeloxyd grün*).

Окись никкеля: Ni_2O_3 , мол. вес 165,4, образуется нагреванием разлагающихся солей никкеля при возможно низких температурах: черный порошок, превращающийся с выделением кислорода в зеленую закись никкеля. Чистая окись дает 90,3% красящей закиси никкеля. В продаже известен под названием „черного никкеля“.

Из сказанного видно, что сильнее всего действует чистая закись никкеля (серо-зелен.). О сообщаемой ею стеклу окраске уже сказано на стр. 189.

Закись никкеля является более надежным обесцвечивающим средством, чем пиролюзит, так как, именно, в ней сочетаются свойства обесцвечивающего начала и наибольшего постоянства при высоких температурах.

Оптически обесцвечивание никкелем не безупречно (см. стр. 205).

Соединения селена.

Элемент: селен; хим. символ Se; ат. вес: 79,2.

Селен представляет собой аналог серы, которой он сопутствует в природе. Существует несколько модификаций селена: ¹⁾ красный аморфный селен удельного веса 4,26, устойчивый при низких температурах, и металлический селен удельного веса 4,8, устойчивый при более высоких температурах. Точка кипения селена на 670°. Окрашивает стекло в красный цвет. Селен дает—аналогично сере—2 ряда окислов: SeO_2 и SeO_3 . Двуокись селена SeO_2 —молек. вес 111,2—подобно сернистой кислоте, образует с основаниями соли селенистой кислоты. В обращении почти исключительно имеется селенисто-кислая соль натрия Na_2SeO_3 , содержащая 45,7% селена. Трехокись селена SeO_3 практического значения не имеет, она как и двуокись и соли соотв. кислот, легко восстанавливается до селена. Пропусканием сернистой кислоты в раствор селенистой осаждается красный аморфный селен. Такое же восстановление до селена происходит

¹⁾ См. полиморфизм, стр. 32.

и при варке стекла. Ввиду летучести и горючести элементарного селена предпочтительно применяют соли селенистой кислоты. На оттенок, сообщаемый селеном стеклу, сильно влияет температура печи. При благоприятных условиях селен позволяет достигнуть совершенного обесцвечивания стекла (см. стр. 205).

Соединения серебра.

Элемент: серебро; хим. символ Ag; ат. вес: 107,88.

Серебро образует только один ряд солей, производных окиси серебра— Ag_2O . Легко растворяется только в азотной кислоте. Точка плавления 950° .

Окись серебра: Ag_2O , мол. вес 231,8, содержит 93% серебра. Образуется осаждением серебра из растворов его солей посредством сильных оснований. Ag_2O представляет собой темнокоричневый порошок, почти нерастворимый в воде; мало устойчивое соединение, распадающееся при 250° на металл. серебро и кислород.

Азотно-серебряная соль: AgNO_3 , мол. вес 169,9 содержит 63,5% серебра. Образуется при растворении металлического серебра в средней крепости азотной кислоте; из этого раствора кристаллизуется в виде белых пластинчатых кристаллов. Плавится при 200° ; расплавленное AgNO_3 можно отливать в палочки („адский камень“). Легко растворяется в воде: 1 часть воды растворяет 2 части AgNO_3 . Из нейтральных растворов аммиак осаждает окись серебра Ag_2O , растворимую в избытке реактива с образованием двойной соли. Из кислого раствора такого выпадения от аммиака не происходит, так как немедленно образуется двойная соль. Аммиачные растворы имеют огромное значение, благодаря легкой восстанавливаемости из них металлического серебра посредством всевозможных восстановителей (виноградного сахара, винной кислоты, сегнетовой соли и пр.); серебро при этом выделяется в виде блестящего металлического зеркала, чем и пользуются для серебрения зеркал.

Хлористое серебро: AgCl , мол. вес 143,3; содержит 75,25% серебра; образуется осаждением серебра из растворов его солей соляной кислотой в виде белого, темнеющего на свету, осадка; нерастворимо в воде, но подобно большинству серебряных солей растворимо в аммиаке.

Все соли серебра мало постоянны и обнаруживают тенденцию разлагаться до выделения металла („благородный металл“). При высокой температуре все препараты серебра выделяют серебро, растворяющееся в стекле с интенсивно-золотисто-желтым цветом. В старину соли серебра готовились из монет. Это не целесообразно, во-первых, потому, что номинальная стоимость разменной монеты всегда значительно выше ее фактической ценности, вследствие чего приобретение препаратов серебра обходится дешевле, чем их приготовление из монет; во-вторых, потому, что монеты содержат до 10% меди. Для отделения серебра от меди к раствору монеты в азотной кислоте прибавляют соляной кислоты, осаждающей серебро в виде AgCl .

Применимость препаратов серебра для различных целей различна. Для сплошного окрашивания стекла по всей массе, лучше всего, подходит растворимое в воде азотносеребряная соль, ибо обливание шихты водным раствором обеспечивает наиболее равномерное распределение серебра по всей массе. Для окраски при помощи протравливания, где требуется препарат

в виде тончайшего порошка, равномерно наносимого на поверхность предмета, лучше пользоваться окисью серебра, удобной еще по низкой температуре разложения. Неплавленное хлористое серебро также пригодно для этой цели, так как равномерно ложится на поверхность. Для серебрения зеркал применяется исключительно азотнокислая соль.

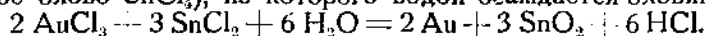
Соединения золота.

Элемент: золото; химич. символ Au; ат. вес: 197,2.

Золото причисляют к наиболее благородным металлам, вследствие его ничтожной склонности вступать в соединения с другими элементами. Соединения золота отличаются неустойчивостью: незначительный нагрев разлагает их с выделением металлического золота (полировочное золото, сусальное золото—„Poliergold“ и „Glanzgold“). Точка плавления золота 1.050°. Растворяется только при действии хлора и в содержащих или выделяющих хлор жидкостях. Самый распространенный растворитель—царская водка: смесь азотной и соляной кислот. Растворением в царской водке получается:

Хлорное золото: AuCl_3 , мол. вес 303,55, содержащее 64,96% чистого золота. Легко растворяется в H_2O . В продаже б. ч. идет пакетами весом в 1 гр. в фабричной упаковке. Все восстановители легко выделяют из хлорного золота металлическое. Действием двуххлористого олова получается:

Золотой пурпур, кассиев пурпур. Образование его совершается вследствие окисления двуххлористого олова в четыреххлористое (хлорное олово SnCl_4), из которого водой осаждается оловянная кислота.



Таким образом, кассиев пурпур следует рассматривать, как смесь коллоидального золота и коллоидальной оловянной кислоты. В щелочах оловянная кислота растворяется и, в качестве защитного коллоида, осуществляет возможность образования коллоидного раствора золота. Эта теория, точно обоснованная, в особенности, работами Жигмонди¹⁾, разбивает прежде господствовавший взгляд на кассиев пурпур, как на соединение вроде оловянноокислой соли золота. Кассиев пурпур может содержать самые различные количества золота.

Все препараты золота при нагревании выделяют последний в металлическом виде, поэтому все они, подобно самому металлу, окрашивают стекло в прекрасный пурпуровый цвет. При условии достаточно равномерного распределения, золото может быть введено в стекло во всех его видах. Проще всего равномерное распределение достигается увлажнением шихты раствором хлорного золота.

Хлорное золото можно приготовить самому растворением золотых монет в царской водке. Германские и французские монеты содержат 90% золота и 10% меди; австрийские дукаты 98,6% золота и 1,4% меди. Кункель (Kunkel) для своего знаменитого рубинового стекла применял кассиев пурпур. Это, как мы уже указывали, является излишним.

¹⁾ Liebig's, Annalen 301, 361 (1898 г.).

Соединения урана.

Элемент: уран; хим. символ U; атом. вес: 238,2.

Уран дает много различных окислов; в стеклоделии применение находят лишь два:

Закись урана UO_2 , черный порошок, переходящий при прокаливании на воздухе в высшие степени окисления; стекло окрашивается ею в черный цвет; закись урана употребляется также в качестве черной краски для живописи на фарфоре.

Трехокись урана, часто называемая урановой кислотой — желтовато-коричневый порошок состава UO_3 , с молек. весом 286,2; окрашивает стекло в желтый цвет с интенсивной зеленой флуоресценцией. Чаще применяются соли щелочных металлов урановой кислоты, в особенности, натриевая соль $Na_2UO_7 + 3H_2O$ — желтый с оранжевым оттенком порошок; в нем содержится 83,84% трехоксида урана. В продаже часто обозначается как „светложелтая окись урана“ (Uran Oxlichtgelb) и т. п. названиями; чаще встречается название „урановая желть“ („Urangeib“).

Редкие земли.

Развитие промышленности газонакалильного освещения обогатило химию подробным знакомством с семейством элементов, весьма похожих один на другой и всегда сопутствующих друг другу в природе. Из этого семейства „редких земель“ только торий и, в очень небольших количествах, церий находят применение в производстве калильных сеток. В названном производстве, при добывании необходимого чистого тория, получают в качестве отходов большие количества редких земель, среди которых находится неодим, образующий розового цвета соли и окрашивающий стекло в розовый цвет. Остатки от добывания церия также служат для окраски и обесцвечивания стекла.

В химии редкие земли делятся на два класса: на церитовые земли, родственные цериту, и иттриевые, родственные иттрию.

Монацитовые пески, служащие исходным материалом для производства калильных сеток, преимущественно содержат церитовые земли. До сего времени они являются единственными редкими землями, имеющими значение для стеклоделия. К этой группе принадлежат элементы: лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Nd), самарий (Sm) и европий (Eu).

Церий (ат. вес 140,25) имеется в продаже в свободном виде и в виде азотнокислой соли. Двуокись церия замечательна тем, что, будучи в чистом виде белого цвета, она от ничтожнейших примесей становится желтой. Соли церия желтого цвета; и в этот же цвет окрашивает стекло. Содержащее церий стекло непрозрачно для ультрафиолетовых лучей.

Дидим, считавшийся прежде простым телом, впоследствии оказался состоящим из двух элементов: празеодима, с атомным весом 140,9 и неодима, с ат. вес. 144,3. Бесцветные их кислоты дают соли зеленого цвета для празеодима и красного — для неодима. Отделение неодима от празеодима производится только в специальных случаях. За содержащими оба эти элемента солями сохранилось название дидимовых. Продажные соли дидима содержат, кроме того, еще остальные родственные элементы церитовой группы, La, Ce, Sm. Из продажных

солей дидима наиболее важной является азотнокислая. Вейдерт ¹⁾ (Weidert) в одном препарате нашел следующую пропорцию окислов: 22% Nd_2O_3 , 12,5% Pr_2O_3 , 6,9% Sm_2O_3 , 20,2% Ce_2O_3 , 38,4% La_2O_3 .

Как в водных растворах, так и в стекле редкие земли, в особенности дидимовые металлы, дают характерные спектры поглощения. Особенно сильное поглощение они проявляют в ультрафиолетовой части (см. в указанном месте: работы Вейдerta и другие более старые).

6. Вещества, служащие для получения непрозрачного стекла. (Глушители).

Соли фосфорной кислоты.

Элемент: фосфор; химич. символ P; ат. вес: 31.

Самыми старинными препаратами для получения молочного стекла являются вещества, содержащие фосфорнокальциевую соль, главным образом, костяная зола. Такое стекло называли „костяным стеклом“ („Beinglas“). В настоящее время употребление костяной золы является нерациональным, так как при обжиге костей теряются содержащиеся в них ценные жировые и клеевые вещества. Кроме того, состав костяной золы весьма непостоянен, что осложняет работу с ней. Поэтому современные заводы оставили применение этого препарата.

Подобного же рода неудобства связаны и с употреблением фосфор содержащего гуано—продукта, образовавшегося из экскрементов морских птиц. Поэтому, предпочтительно употреблять соли фосфорной кислоты в чистом виде.

Фосфорная кислота H_3PO_4 , мол. вес 98, является трехосновной кислотой умеренной силы. Она образует три ряда солей по числу атомов водорода, замещаемых металлом, а именно: кислые соли: ортофосфорно-однатриевая соль— NaH_2PO_4 ; тоже кальциевая соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, орто-фосфорно-двунатриевая соль или обыкновенная фосфорнонатриевая соль, Na_2HPO_4 , тоже кальциевая CaHPO_4 и средние соли, как орто-фосфорно-тринатриева соль— Na_3PO_4 и тоже кальциевая $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Важнейшими продажными солями фосфорной кислоты являются двуосновная или кислая фосфорнонатриевая соль, для краткости называемая „фосфатом натрия“ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 \text{H}_2\text{O}$; мол. вес 358,3; кристаллизуется в моноклинических призмах, содержащих 12 молекул кристаллизационной воды и легко выветривающихся. Невыветрившаяся соль содержит 17,33% Na_2O , 19,82% P_2O_5 и 62,85% H_2O ; высушенная соль содержит 43,70% Na_2O , 49,96% P_2O_5 и 6,34% H_2O . 100 весовых частей воды растворяют 5 частей фосфата натрия. Раствор имеет щелочную реакцию.

Орто-фосфорно-двукальциева соль (двуосновная фосфорнокальциевая соль) $\text{CaHPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, мол. вес 172,2—нерастворимый в воде белый кристаллический порошок, содержит 32,60% CaO ; 41,23% P_2O_5 , 26,17% H_2O ; образуется при постепенном прибавлении извести к раствору фосфорной кислоты. Эта соль добывается

¹⁾ Zeitschr. f. wissenschaft. Photographie. 21, 254 (1922 г.).

преимущественно при экстракции костей соляной кислотой; полученная таким путем она носит название „преципитата“ или „костяной муки“. Так как применяемая для этого соляная кислота должна быть чистой, в частности, свободной от мышьяка, то и продукт этот отличается чистотой. Количество содержащейся в нем воды непостоянно: продажные сорта содержат от 30 до 40% P_2O_5 .

Орто-фосфорно-трикальциевая соль (средняя фосфорно-кальциевая соль) $Ca_3(PO_4)_2$, мол. вес 310,3, содержит 54,24% CaO и 45,76% P_2O_5 . Образуется осаждением из растворов фосфорной кислоты избытком известкового молока. Соль эта представляет собой белый рыхлый порошок; продажные ее сорта носят названия: кальцийфосфата или трикальцийфосфата: „белый“, „чисто белый“ или „снежно-белый“. Это—самый употребительный препарат для получения глухого стекла и эмали, хотя можно для этой цели пользоваться и остальными из перечисленных солей.

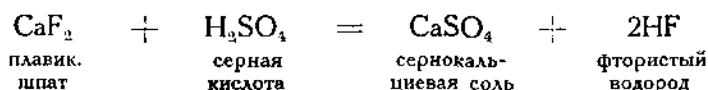
О действии фосфатов см. стр. 185.

Фтористые соединения.

Элемент: фтор; хим. символ F; ат. вес: 19,05.

Соединения фтора употребляются не только для варки сплошь глушеной массы стекла, но и для получения на его поверхности непрозрачного мата. Последний достигается травлением, благодаря которому поверхность покрывается сплошной сетью микроскопических кристаллов (см. стр. 153 и 154).

Фтористый водород: HF , мол. вес—20,06, образуется при действии серной кислоты на соли фтористоводородной кислоты, напр. плавиковый шпат CaF_2 .



Фтористый водород—весьма ядовитая, разъедающая жидкость; температура ее кипения $19^\circ C$. HF легко растворим в воде; водный раствор называется плавиковой кислотой; он растворяет стекло, глину и большинство металлов, а потому может храниться только в посуде из платины, свинца, каучука, бакелита и парафина. Концентрированная и очищенная перегонкой плавиковая кислота содержит 40% HF ; такой крепости раствор употребляется в лаборатории для растворения силикатов. Техническая плавиковая кислота бывает 65—70% и 50—55%.

Употребляемая для матового травления соответствующая смесь из плавиковой кислоты и других веществ называется травильной кислотой. Плавиковая кислота образует два ряда солей: кислые и нейтральные. Формула плавиковой кислоты соответственно этому будет H_2F_2 . При замещении одного только атома водорода металлом, например натрием, образуется кислая соль $NaHF_2$, а при замещении обоих атомов—нейтральная Na_2F_2 . Точно также существует две калиевые соли KHF_2 и K_2F_2 . Наиболее распространенными являются соли аммония.

Кислый фтористый аммоний NH_4HF_2 —мол. вес 57,15—содержит 70,2% HF ; бесцветные кристаллы его обладают кислой реакцией. Соль эта употребляется для матового травления, отсюда и ее на-

звание травильной соли. Благодаря большому содержанию фтористого водорода, она действует энергичнее нейтрального фтористого аммония NH_4F . Молекулярный вес последнего равен 37,09; в нем содержится 54,1% HF . Нейтральный фтористый аммоний кристаллизуется в бесцветных расплавающихся на воздухе кристаллах; подобно кислой соли в сухом виде разъедает стекло. Ввиду летучести аммонийных солей при сравнительно очень низких температурах, замешивание их в шихту невозможно.

Фтористый кальций, плавленый шпат: CaF_2 ; мол. вес—78,23. Фтористый кальций встречается в природе в виде минерала плавленого шпата; нерастворим в воде и получается в виде осадка при смешении водных растворов солей кальция и фтористого водорода.

В продаже имеется как естественный, так и искусственный плавленый шпат. В смеси с серной кислотой и сернонатриевой солью плавленый шпат может служить для матового травления. Главное свое применение он находит в качестве плавня для ускорения сплавления шихты (см. стр. 318). Вместе с полевым шпатом и каолином CaF_2 служит для варки молочного стекла.

Криолит представляет собой двойную соль фтористых алюминия и натрия: Na_3AlF_6 , или же $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ мол. вес 210,6. Содержит 54,3% фтора. Криолит образует огромные залежи в южной Гренландии. В Германии криолит готовится искусственным путем. Однако, идущий под названием искусственного криолита продукт, в большинстве случаев, не есть упомянутая соль Na_3AlF_6 , а является простой смесью веществ, способных давать глухое стекло ¹⁾. Криолит—наиболее часто применяемый для этой цели материал. Он может, однако, быть заменен смесью из других фтористых соединений и полевого шпата, каолина и вообще содержащих глинозем тел. При варке значительная часть фтора улетучивается вместе с кремнекислотой в виде четырехфтористого кремния. При слишком продолжительном нагреве весь фтор может, таким образом, улетучиться, и в этом случае получится прозрачное стекло: стекло, как говорят „выгорело“. Процесс получения глухого стекла еще окончательно не выяснен. (см. стр. 58 и 185).

Кремнефтористоводородная кислота, получаемая, преимущественно, в виде отброса суперфосфатного производства, растворима в воде и может служить исходным материалом для получения вышеупомянутых фтористых соединений. Большинство последних в Германии получается, именно, таким путем. С поваренной солью кремнефтористоводородная кислота непосредственно дает труднорастворимую кремнефтористонатриевую соль Na_2SiF_6 (мол. вес 188,8; содержит 60,5% F). Так как натрий и кремнекислота, и без того, уже находятся в стекле, то эта дешевая соль является превосходным способом введения фтора для получения непрозрачного стекла.

¹⁾ Распознать это можно следующим образом: препарат кипятят с водой, фильтруют и к фильтрату приливают раствор BaCl_2 . Образование осадка указывает на присутствие растворимых фтористых соединений, главным образом, кремнефтористонатриевой соли; криолит же в воде абсолютно нерастворим.

Двуокись олова (оловянная кислота).Формула SnO_2 ; мол. вес: 151.

Двуокись олова образуется при продолжительном накаливании металлического олова на воздухе, равно как и при действии на него азотной кислоты. Двуокись олова не должна содержать посторонних окрашивающих окислов и, следовательно, должна быть чисто белого цвета. В стекле растворяется медленно и с большим трудом. Нерастворившаяся двуокись олова распределяется в массе стекла чрезвычайно равномерно в виде тончайших частиц, подобно коллоидному раствору (см. стр. 193—194), чем и вызывается непрозрачность стекла.

Глухая эмаль, приготовленная на двуокиси олова, благодаря непрозрачности частичек последней, обладает сильно кроющей способностью (стр. 185).

Кроме двуокиси олова в стеклоделии находят применение еще другие соединения этого металла. Олово дает еще низшую степень окисления, закись олова SnO ; ее молекулярный вес 135; в продаже она встречается в виде белого или светложелтого порошка. При растворении закиси олова в соляной кислоте образуется двуххлористое олово, кристаллизующееся с двумя молекулами воды ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в виде бесцветных прозрачных моноклинических кристаллов; мол. вес 225,9. Как сама закись олова, так и соли ее отличаются неустойчивостью и легко переходят в высшую степень окисления: они являются сильными восстановителями. Этим свойством пользуются в стеклоделии при восстановительных варках, напр., при варке медного рубина. Для названной цели 135 граммов закиси олова равноценны 225,9 граммам хлористого олова. Последнее сильно гигроскопично, а потому, для сохранения крепости, ее необходимо хранить в герметически закупоренной посуде. Хлористое олово, к тому же, летуче и при 600° кипит. Поэтому, предпочтительно применять закись олова. Хлористое олово еще применяется для получения стекла с иризирующей поверхностью.

Тальк, или жировик встречается в виде минерала, представляющего собой силикат магния: $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; он образует легко растирающуюся жирную наощупь массу; в порошкообразном виде очень медленно растворяется в стекле и распределяется в нем в взвешенном виде, окрашивая массу в равномерный молочный цвет. Во многих рецептах молочного стекла можно встретить для талька название „Федервейс“ („Federweiss“).

При слишком длительной варке и сильном огне тальк, в конце концов, все-таки растворяется в стекле.

II. Подготовка сырых материалов и составление шихты.

Инж. Мулерт (Muhlert)—Герресгейм.

В предыдущем отделе мы познакомились с сырыми материалами, которые применяются в стеклоделии. Разнообразие в составе, природе, структуре, физических свойствах и т. п. этих материалов исключает возможность непосредственного их употребления в дело; большинство из них должно подвергнуться предварительной обработке, чтобы быть пригодными для получения хорошей смеси и однородного сплава. Для нормального и правильного протекания процесса плавки весьма важно, чтобы отдельные составные части

шихты были достаточно измельчены и образовали равномерную смесь. Одинаковая величина зерна имеет сугубое значение, так как благодаря ей обеспечивается равномерное смешивание материалов и удовлетворительное сплавление шихты: так, например, в песке с различной величиной зерен крупные растворяются значительно медленнее мелких и образуют в стекле так называемый камень. Подобное стекло не может считаться удовлетворительным.

Камни в стекле вредно влияют на его прочность. Некоторые материалы, как, например, мергель, будучи употреблены во влажном, неизмельченном виде, и притом кусками величиной, скажем, в горшину или орех, во время засыпки часто причиняют следующие неприятности: от внезапного действия жара, вызывающего огромное давление пара внутри крупных частей, последние лопаются со взрывом; куски их разбрасываются во все стороны, нередко отлетают на несколько метров, попадают в кранты, или кораблики и загрязняют в них готовое к разделке стекло.

При смешивании различных сырых материалов, необходимо принимать в расчет, наряду с формой и величиной их зерен, также и удельные веса. Форма и величина зерен отличаются большим разнообразием, и предварительная обработка преследует цель достигнуть в этом отношении возможной равномерности; изменить же удельные веса невозможно. Поэтому, подготовку следует вести таким образом, чтобы по возможности ослабить влияние различия в удельном весе.

I. Промывка и сушка песка.

Кремнезем, как нам известно, является преобладающей составной частью стекла. По большей части, он вводится в виде песка. Последний обнаруживает чрезвычайное разнообразие свойств. Все почти пески, в большей или меньшей степени, содержат загрязнения. Отмучиванием и промывкой можно загрязненный песок сделать годным для употребления. Промывку песка, лучше всего, производить на месте его добычи, для чего требуется в достаточном количестве чистая промывная вода. При промывке быстро протекающая вода взмучивает и уносит с собой глинистые примеси, в которых, большей частью, заключается главная масса железа, и оставляет кварцевые зерна.

а) **Промывка песка.** Больше всех других приспособлений, для этой цели оправдал себя аппарат системы Кертинга (Körting).

В этой системе (рис. 69), основанной на применении водоструйных насосов, одновременно осуществляется промывка и передвижение готового песка. Промывка производится в

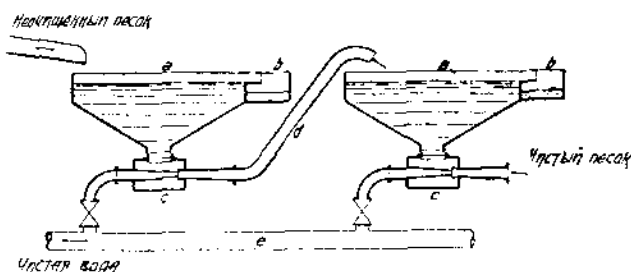


Рис. 69.

батарее из чанов *a*, количество которых зависит от степени загрязненности песка. Верхний край каждого чана снабжен водосливом *b* для стока отработавшей воды. Внизу

каждый чан кончается патрубком для выхода песка, который далее гонится напором от водоструйного насоса с через трубопровод *d* в следующий промывной чан. Все эти насосы питаются чистой водой под достаточным напором от водопровода *e*. Таким образом, взамен вытекающей у *b* мутной воды непрерывно подводится свежая, благодаря чему песок, по мере передвижения из одного чана в другой, постепенно очищается. Из последнего чана вода выходит уже без мути; чистый песок отсюда перекачивается насосом на место, так расположенное, чтобы вода из песка сама собой стекала. После того, мокрый еще песок сгребается в кучи, из которых сток воды продолжается, и в которых песок, таким образом, постепенно сушится. На завод он транспортируется еще немного влажным и окончательно высыхает уже на складах и притом, особенно, если условия хранения благоприятны, до такой степени, что может непосредственно применяться для простых сортов стекла, например бутылочного.

б) Сушка песка. Для лучших сортов стекла и, прежде всего, для варки в горшках требуется совершенно сухой песок, так как только в таком случае возможно правильно составить требуемую шихту и равномерно ее перемешать.

Сушка, особенно, желательна зимой, когда мокрый песок замерзает, образуя твердые глыбы. В таком случае сушку необходимо производить в печах. В качестве таковых могут служить печи для обжига припаса, или отжига готовых изделий. При этом, однако, загрузка и выгрузка песка требуют затраты значительной рабочей силы; к тому же сушка в этих печах слишком продолжительна и неэкономна в смысле расхода топлива. Следует, поэтому, предпочесть непрерывно действующие печи специальной конструкции. Большинство таких печей снабжаются отдельной топкой, а это влечет за собой непроизводительный расход топлива. Весьма рациональным, потому, является использование для указанной цели тепла отходящих печных газов. Для сушки песка достаточно незначительной доли уносимого этими газами в трубу тепла.

Сушильные барабаны рационально применять только в крупных производствах. Сушильный канал в таких барабанах состоит из цилиндрической трубы, лежащей горизонтально на роликах и приводимой во вращение посредством двух расположенных по окружности шестерен. В одном конце помещается топка и воронка для загрузки мокрого песка. Расположенные внутри барабана лопасти медленно передвигают песок к противоположному концу, где напитанный влагой воздух вытягивается вверх трубой, а сухой песок высыпается наружу по особому скату.

На практике оказалась весьма пригодной старая конструкция печей, Перре (Perret) изображенная на рис. 70—72. В них сушка песка производится на колосниках, состоящих из дымогарных труб, покоящихся в свою очередь на решетке из полосового железа. Песок загружается на колосниковую решетку. В мокром состоянии он здесь удерживается, но, по мере высыхания, проваливается сквозь обе решетки и по скату сползает наружу. Топка имеет несколько сложное устройство: она состоит из пяти расположенных один над другим сводов, которые образуют между собой зигзагообразный канал для топочных газов. Загружаемое на верхний свод топливо постепенно передвигается к нижнему. Такая система, при которой своды, нагреваясь сами снизу, передают свое тепло поступаю-

щему от нижних к верхним сводам воздух, делает эти печи пригодными для низкопробного топлива, в особенности, для коксовых остатков от генераторов.

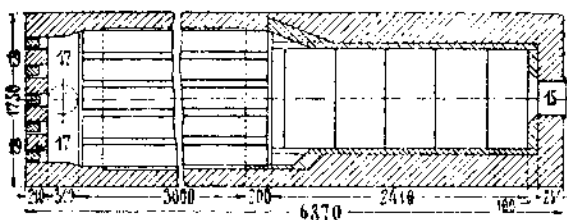
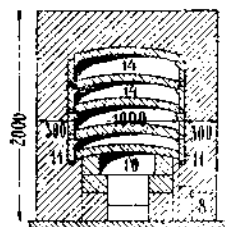
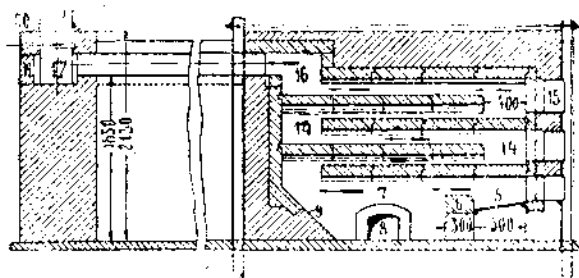
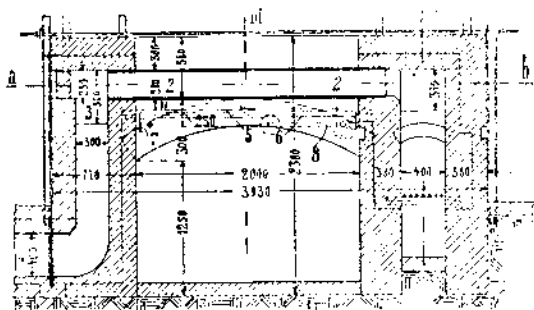


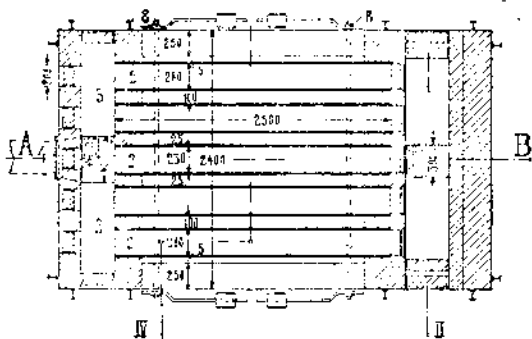
Рис. 70, 71 и 72. Печь для сушки песка по Перре (Perret).

На рис. 73, 74 и 75 изображена печь для сушки песка с прямым действием пламени системы Дралле-Фрике (Dralle-Fricke). В ней топочные газы проходят по чугунным трубам, диаметр. около 200 мм. и длиной приблизительно до 2 метр., расположенным друг от друга в расстояниях от 50 до 100 мм. Своим концом каждая труба выходит в поперечный канал, служащий для привода и отвода горячих газов. Под этой системой труб помещается подвижная более узкая решетка, через которую легко вытряхивается сухой песок.

(Подробное описание см. Dralle 1 изд. стр. 664 и сл.).

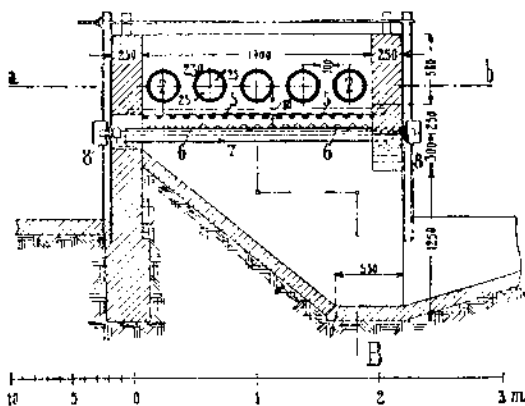


Разрезы по а-б;



разрезы по А—В;

Рис. 73, 74 и 75. Печь для сушки песка системы Дралле-Фрике (Dralle-Fricke).



Такого рода печи строятся иногда с 2-мя рядами дымогарных труб, расположенными один над другим. Для предварительной просушки песка газы иногда проводятся под полом составной ¹⁾, где лежат подготовленные для сушки запасы.

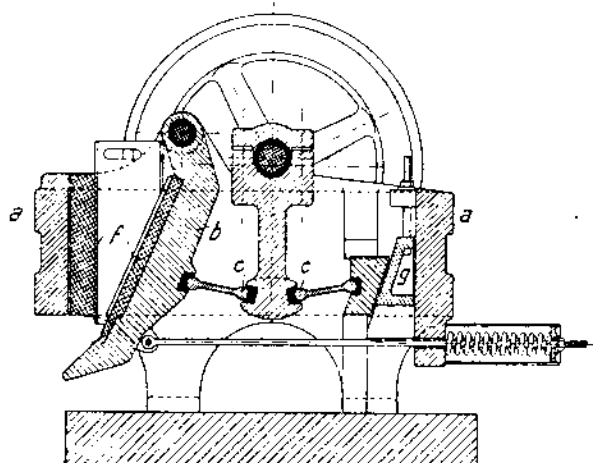


Рис. 76. Камнедробилка.

В некоторых случаях, например, при кварците, работа измельчения облегчается тем, что весьма твердый от природы материал доводится нагреванием до раскаленного состояния и в таком виде бросается в холодную воду; от этого он легко распадается. Так как ныне квардит почти совершенно вытеснен песком, то названный способ не играет больше роли. К тому же, в настоящее время существуют вполне отвечающие цели измельчающие машины.

а) Измельчение твердых пород. Для предварительного дробления твердых пород, вроде кварцита, гранита, известняка, фонолита, полевого шпата и т. д. употребляются камнедробилки, распространенный тип которой изображен на рис 76.

При всех своих преимуществах печи с дымогарными трубами обладают существенным недостатком: на поверхности труб образуется слой ржавчины, которая попадает в песок. Для целого ряда производств это, разумеется, сопряжено с большими осложнениями. Указанный дефект, по-видимому, может быть устранен применением труб, изготовленных из нержавеющей железа Круппа.

2. Измельчение.

Большинство употребляемых в стеклоделании сырых материалов требуют предварительного измель-

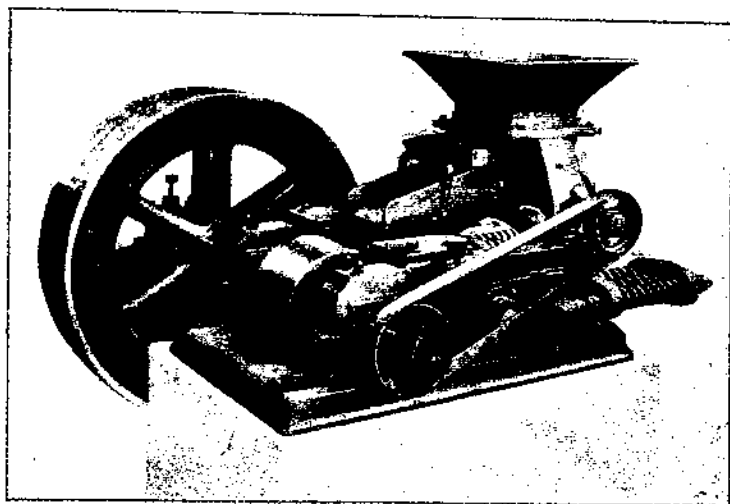


Рис. 77. Вальцевая мельница заводов Крупп-Грузон (Krupp-Gruson-Werke, Magdeburg—Buckau).

¹⁾ Hohlbaum, Die Herstellung usw. des Weissshohlglases (Wien und Leipzig, 1910 г.), стр. 105.

Камнедробилка производит предварительное раздробление кусков материала величиной в голову до размеров кулака. Она состоит из прочной литой чугунной или стальной рамы *a*, в которой подвешен подвижная часть *b*, приводимая в колебательное движение посредством коленчатых рычагов *c*. Дробильное пространство заключается между дробящими щеками *f*. Движением челюсти дробильное пространство то расширяется, то суживается; в образуемую нижними концами дробящих щек коническую щель попадают куски материала и здесь измельчаются, после чего выпадают наружу. Клин *g* позволяет регулировать размер щели.

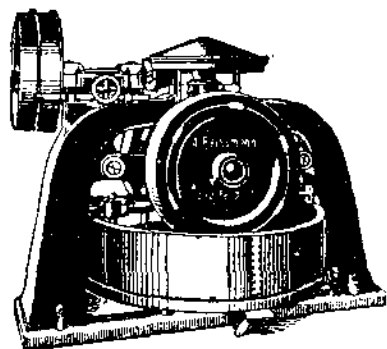


Рис. 78. Бегуны с неподвижными жерновами и вращающейся чашей.

Передача обычно ременная; вал снабжен тяжелым маховиком.

На рис. 77 изображена вальцевая мельница простого устройства. Загружаемый материал величиной в кулак измельчается в главной массе до $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ этой величины, причем, однако, попутно получается и материал, измельченный до мелкого зерна и даже до муки. Применением комбинированных мельниц с двумя или тремя парами валцов,

можно достигнуть более тонкого измельчения.

Вальцевая мельница удобна для размолва весьма твердого материала до состояния песка.

Существует комбинация обеих машин, где камнедробилка укрепляется над вальцевой мельницей, на одной раме с ней. Такая система представляет известные выгоды в смысле экономии места и расхода энергии; к тому же стоимость их дешевле, чем стоимость двух отдельных машин; уход гораздо проще, так как загрузка материала на мельницу автоматически производится камнедробилкой.

Бегуны служат для измельчения до желаемой степени тонкости: до крупы или муки. Загружаемый

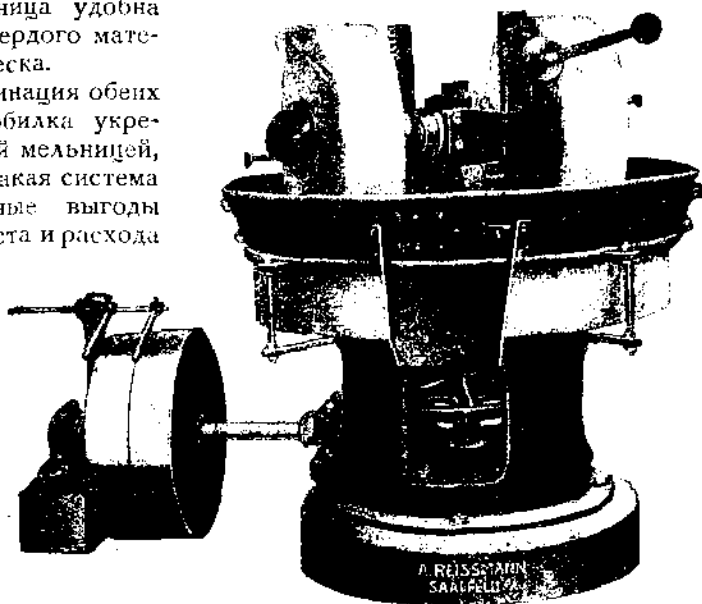


Рис. 79. Каменные бегуны.

материал имеет величину в кулак и больше, т. е. приблизительно такую, какая выходит из камнедробилки. Бегуны бывают с нижним или верхним приводом. Существуют также системы с неподвижными жерновами и вращающейся чашей; последний тип, изготовляемый фирмой „Акц. О-во А. Рейсман“ (A. Reissmann A.-G. Saalfeld-Saale) изображен на рис. 78. Стальное дно чаши, равно как и закрепляемые клиньями бандажи на камнях, могут быть заменяемы новыми. Изнашивание дна и камней служит при-

чиной загрязнения измельчаемого материала железом; в тех случаях, когда это нежелательно, применяют каменные бегуны, изображенные на рис. 79. В них мелющие части сделаны из кварцита или гранита.

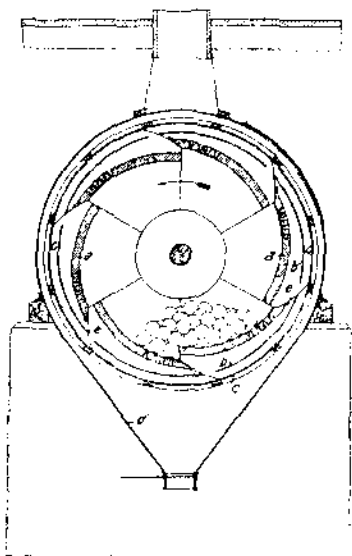


Рис. 80. Шаровая мельница.

Шаровые мельницы служат для размол материала в порошок различной тонкости и до муки, в зависимости от применяемого сита. Смотря по размерам мельницы, можно загружать куски величиной до 150 мм. Размол производится непрерывно, так как молотый материал автоматически выгружается, как только он достигает желаемой степени размолу. Величина зерна, при этом, получается весьма равномерная. На рис. 80 изображен поперечный разрез через мельницу. Действие ее заключается в следующем: материал загружается через расположенную в одном конце воронку. При вращении барабана стальные шары с грохотом скатываются по ступенькам, разбивая и раздавливая, при этом, материал. Измельченная его часть через отверстия в пластинах *a* падает на первые грубые сита *b*, пройдя которые, попадает на тонкие сита *c*, и через них высыпается в нижнюю часть железного кожуха *d*. Непрошедший сквозь сита материал лопастями *e* возвращается в барабан для дальнейшего размолу. Шаровая мельница применима лишь там, где загрязнение материала железом не играет роли. Когда это нежелательно, употребляют мельницы,

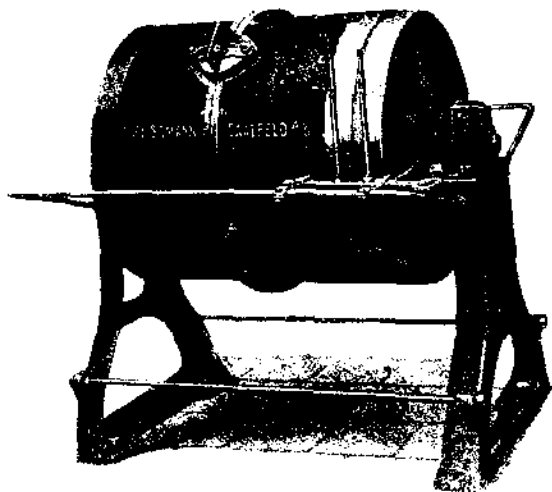


Рис. 81.

изображенные на рис. 81. Такие мельницы строятся на заводе А. Рейсман в Зальфельде для сухого и мокрого размолу. Нас интересуют только мельницы для сухого размолу. Внутри они снабжены футеровкой из кварца, гранита, силекса или фарфора. Размол производится посредством шаров из кремня. Очень твердые материалы необходимо подвергнуть предварительному раздроблению; более же мягкие могут загружаться большими кусками. Действие машины периодическое. Соответствующее количество материала загружается через отверстие, которое закрывается привинчивающейся крышкой; барабан вращается до тех пор, пока не будет достигнута желаемая степень размолу. После этого барабан останавливают, отвинчивают крышку, опорожняют содержимое на поставленную под отверстие решетку. Назначение последней заключается в том, чтобы задержать вываливающиеся вместе с материалом шары. После выгрузки одной порции барабан, загружается свежим материалом.

б) Материалы средней твердости и мягкие. Для измельчения средней твердости и мягких материалов, как древесный уголь, мел, каолин, глина, сода и сульфат (оба последних материала, даже при самом осторожном хранении, поглощают влагу из воздуха и отчасти твердеют) с успехом можно применять все перечисленные выше машины (бегуны, вальцы, барабаны), но особенно пригодны для этой цели дезинтеграторы, способные дать размол до крупы. Степень тонкости последнего зависит как от строения измельченного материала, так и от количества лопастей и числа оборотов.

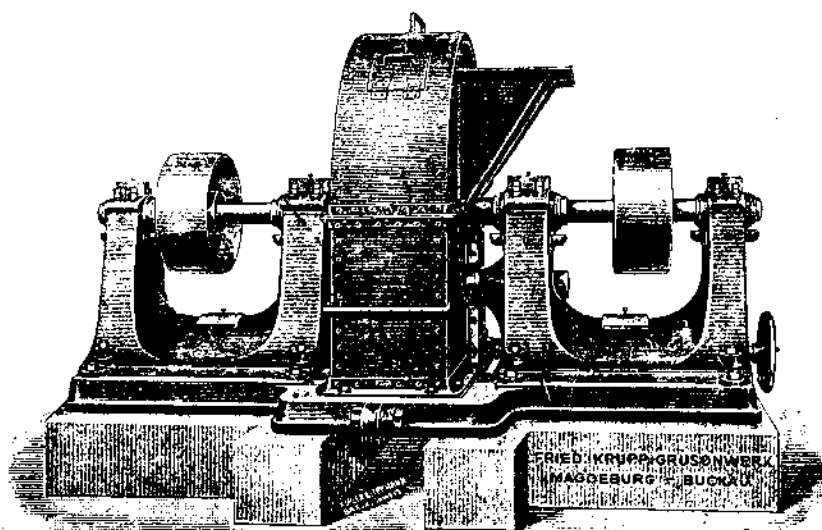


Рис. 82. Дезинтегратор.

Рис. 82 изображает общий вид дезинтегратора фирмы Фр. Крупп—Грузонверк (Fr. Krupp-Grusonwerk) в Магдебурге.

На рис. 83 представлен дезинтегратор со снятым кожухом и раздвинутыми барабанами.

с) Приспособления для просеивания материала.

За исключением шаровой мельницы, все перечисленные машины дают более или менее неравномерный помол. Это заставляет пропускать измельченные материалы сквозь цилиндрические сита. При этом выгодно комбинировать сито с мельницей

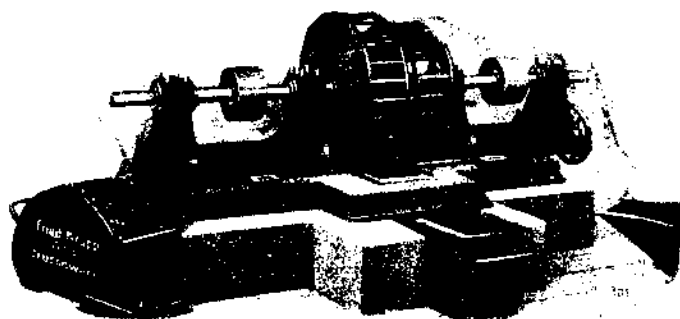


Рис. 83.

таким образом, чтобы из последней материал автоматически поступал в сито. Просеянный материал при помощи элеватора, или шнека, транспортируется

в силосы или бухты (Buchten), непрошедшая же сквозь сито часть другим небольших размеров элеватором возвращается в дробильную машину.

На рис. 84 изображено цилиндрическое сито с подвижной рамой, которая обтягивается проволоочной тканью из стали, или фосфористой бронзы. В нижней части корпуса помещается шнек,

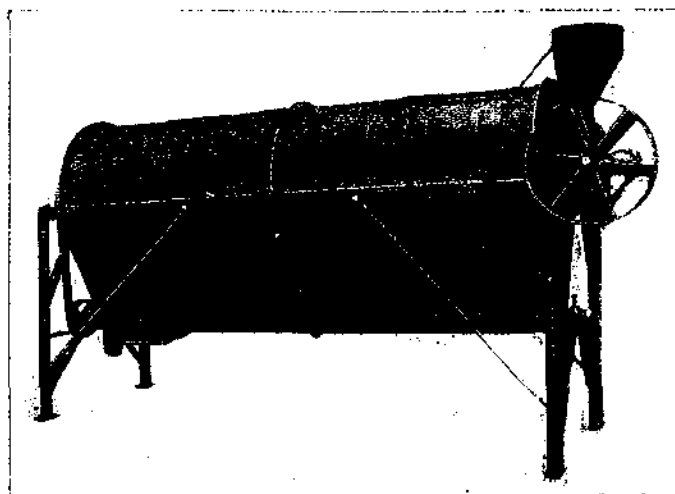


Рис. 84. Цилиндрическое сито.

проталкивающий материал к выходному отверстию. Таблица 57 позволяет по номеру ткани определить степень измельчения просеиваемого материала. Следует при этом иметь в виду, что номер сита почти всегда выражает число узлов на одном погонном английском дюйме, а отсюда уже определяется величина отверстия.

Исключение составляет цементное производство, где число отверстий относят к квадратному сантиметру поверхности сита.

Излишне, однако, добиваться такой тонкости размолла отдельных сырых материалов, как то требуется для получения идеально-равномерной смеси. Из экономии измельчение ведут не дальше, чем это безусловно необходимо, при этом, важна не столько сама степень размолла, сколько его равномерность. Большинство сырых материалов следует применять в виде крупнозернистого порошка¹⁾, а некоторые материалы, как фонолит, можно вводить даже в более крупном виде (величиной в горошину); это объясняется тем, что отдельные зерна фонолита состоят из многих тонких быстро плавящихся кристаллов.

С измельчением не следует заходить слишком далеко, ибо в подобных случаях получается много пыли, которая силой тяги легко уносится в нижнее печное устройство, где, сседая, с течением времени накапливается в значительных количествах, спекается и способствует преждевременному разрушению названных частей печи.

Для чисто белого, а также для художественного цветного стекла, материал должен быть очищен от железа. Для этой цели, лучше всего, пользоваться сильными электромагнитами. Так как при такой операции шихта легко может расслаиваться, то очистку рекомендуется производить до загрузки материала в мешалки.

¹⁾ О величине зерна для песка и извести см. стр. 218 и 247.

Т а б л и ц а 57.

Таблица для определения величины зерна просеянных материалов.

№ сетки отверстий на пог. англ. дюйм.	Приблизительные		Число отверстий на см. ²	Вес в кг/м ² 2)	№ сетки = числу отверстий на пог. англ. дюйм.	Приблизительные		Число отверстий на см. ²	Вес в кг/м ²
	Толщина провода в мм. 1) 2)	Величина отверстия в мм.				Толщина провода в мм. 1) 2)	Величина отверстия в мм.		
2	2,7	10,2	0,6	7,25	35	0,32	0,43	190	1,35
2 1/2	2,5	8	1	6,50	40	0,3	0,38	250	1,70
3	2	6,5	1 1/2	6,00	45	0,25	0,32	314	1,20
3 1/2	1,8	5,5	2	5,60	50	0,28	0,30	390	1,40
4	1,6	4,75	2 1/2	5,25	55	0,24	0,26	470	1,25
5	1,5	3,65	4	4,80	60	0,21	0,23	560	1,00
6	1,5	2,75	5 1/2	4,50	65	0,2	0,22	655	1,20
7	1,3	2,33	7 1/2	4,25	70	0,18	0,20	760	0,95
8	1,11	2,06	10	4,00	75	0,16	0,19	870	1,08
9	1,02	1,80	12 1/2	3,80	80	0,15	0,18	990	0,90
10	0,93	1,61	15 1/2	3,60	85	0,14	0,17	1120	0,90
11	0,82	1,47	19	3,40	90	0,13	0,16	1250	0,85
12	0,8	1,32	22 1/2	3,20	100	0,127	0,15	1550	0,96
13	0,74	1,21	26 1/4	3,00	110	0,118	0,14	1880	0,80
14	0,67	1,16	30 1/2	2,80	120	0,105	0,121	2230	0,90
15	0,65	1,04	35	2,65	130	0,0925	0,119	2620	0,85
16	0,6	0,98	40	2,50	140	0,08	0,116	3040	0,80
18	0,56	0,85	50	2,25	150	0,075	0,106	3500	0,76
20	0,47	0,80	62	2,00	160	0,07	0,099	3970	0,74
22	0,42	0,73	75	1,90	180	0,0675	0,091	5000	0,70
25	0,45	0,62	97	1,80	200	0,065	0,081	6200	0,65
28	0,41	0,57	121	1,60	220	0,0925	0,119	7500	0,60
30	0,415	0,50	140	1,45	250	0,08	0,116	9700	0,50
	0,4			2,30		0,075	0,106		0,45
	0,308			2,15		0,07	0,099		0,40
	0,34			2,00		0,0675	0,091		0,38
	0,35					0,065	0,081		0,33

1) Толщина проволоки и величина отверстия могут быть даны только как средние величины; так как заводы, изготавливающие сетки, не соблюдают точных размеров.

2) Верхнее число—для сеток из стальных проволок, нижнее—для сеток из фосфористой бронзы.

3. Приготовление шихты.

а) **Склад сырых материалов.** На многих заводах способу хранения сырых материалов уделяется недостаточно внимания. Целесообразное расположение и устройство склада сырых материалов позволяет избегать непроизводительных перебросок последних с места на место и хранения их без риска загрязнения или изменения. Склад должен быть рассчитан соответственно расходу и поступлению материалов. Не одно и то же, например, выгружается ли на склад вагон товара весом от 10 до 20 тонн, или больших размеров баржа. Запасы материалов должны всегда быть более чем в достаточных количествах. Этим обуславливаются размеры помещений для отдельных видов сырья. Сырье, которое перед употреблением нуждается в предварительной обработке, должно так храниться, чтобы без затруднения доставляться к измельчающим механизмам, а отсюда уже в отделения для готовых материалов. Опять таки, те из них, которые сыреют на воздухе, как напр., сульфат, сода и пр., никоим образом нельзя хранить под навесами, а только в закрытом солидном помещении при составной; хранить их рекомендуется не в мешках, а россыпью плотным высоким слоем между близко отстоящими друг от друга перегородками, дабы в соприкосновении с воздухом находилась лишь незначительная поверхность материала.

б) **Составная** должна помещаться рядом со складом, или, по крайней мере, в непосредственной близости от него (рис. 86); в то же время необходимо обеспечить воз-

можность удобной доставки готовой шихты в гутту. Как размеры составной, так и ее устройство, зависят от количества и характера составляемых в ней шихт. Описанные выше измельчающие механизмы также помещают в составной.

Загрузка отдельных материалов в шихту производится либо по весу,

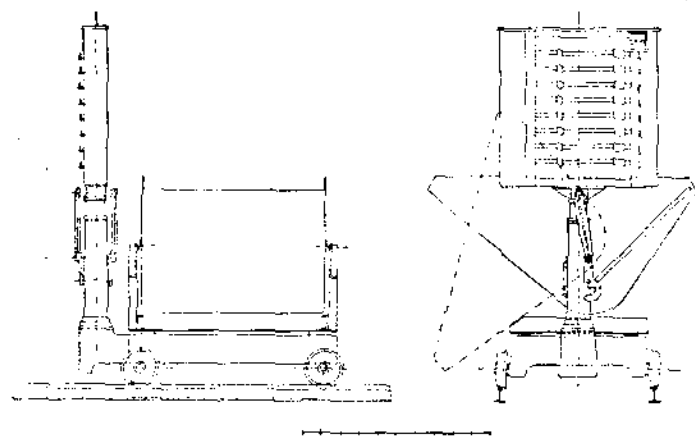


Рис. 85. Смесительные весы.

либо по объему. В первом случае материалы отвешиваются и смешиваются.

Фирма Гарвенсверке в Ганновере строит для этой цели специальные весы, изображенные на рис. 85. Такие весы представляют немалые преимущества. Они устроены наподобие опрокидывающейся вагонетки и передвигаются на рельсах; такие же весы выпускаются и для канатных дорог. Приспособление для взвешивания снабжено рычагами по числу смешиваемых материалов.

Скользящие по коромыслам гири устанавливаются в надлежащих положениях заведывающим производством, после чего ящик, в котором помещена вся система коромысел с гирями, замыкается на ключ.

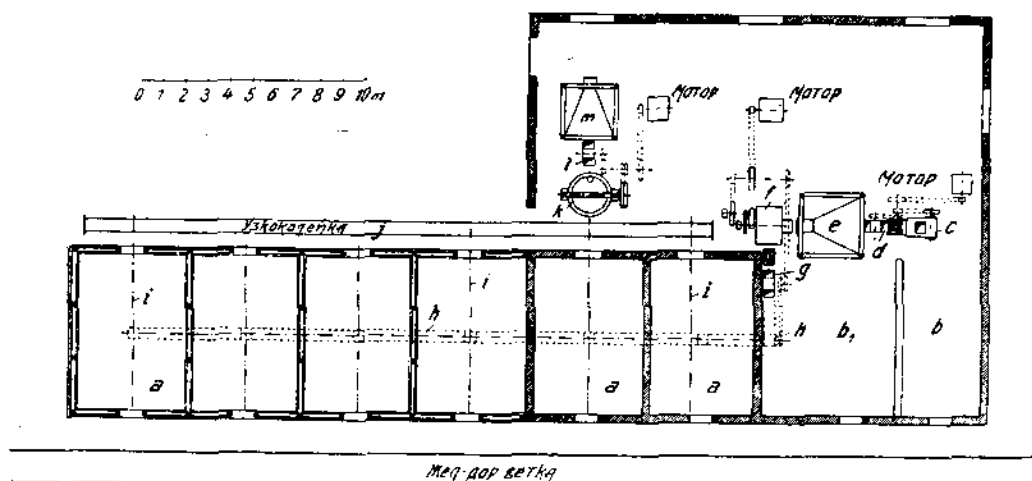


Рис. 86. Склад для сырья и материальная (смесительная).

Обслуживающий весы рабочий свободно производит отвешивание, даже не зная весов отдельных материалов.

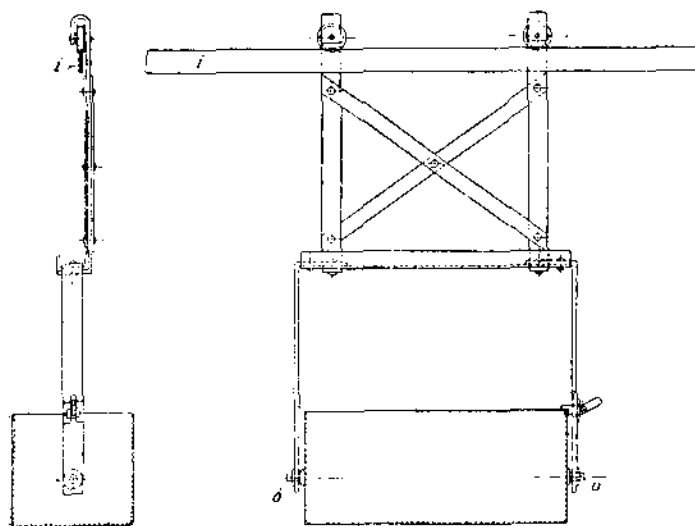


Рис. 87. Материальный ящик на подвесном рельсе.

не придет в равновесие соответствующее коромысло, которое в этот момент запирается специальным рычагом. Таким же порядком весы перекачиваются от склада к складу, пока не закончится загрузка и отвешивание всех входящих в состав шихты материалов. У каждого рычага отмечено название материала. По окончании отвешивания, весы подаются к смесителю в который и опорожняются.

Колея, по которой движутся автоматические весы и которая проходит вдоль камер для хранения сырья, должна быть тщательно выверена и прочно уложена, по крайней мере в местах отвешивания, в противном случае коромысла не работают правильно. Весы подаются к последней камере, из которой загружается находящийся там материал; загрузка продолжается до тех пор, пока

При составлении шихты объемным способом сырые материалы загружаются до краев в ящики определенной емкости, после чего смешиваются.

Этот способ также может быть с выгодой механизирован. На рис. 86 изображена примерная схема подобного приспособления. Через отдельные хранилища материалов a на высоте 3—5 метров выше пола расположены ведущие рельсы i , по которым скользят подвесные ящики с приспособлениями для опрокидывания. Емкость ящиков соответствует отвесу того или иного материала. На рис. 87 изображен такой ящик, вращающийся относительно цапфы o таким образом, что центр тяжести ящика расположен несколько выше точки вращения; во время загрузки материала ящик удерживается в надлежащем положении посредством задвижки. Наполненный ящик по рельсу i перемещается до тех пор, пока не окажется над специальной колодой, передвигаемой по узкоколейному рельсовому пути j ; здесь задвижка откидывается, и ящик, вследствие упомянутого расположения центра тяжести, автоматически опрокидывается, выбрасывая содержимое в колоду. Подобным образом составляется вся шихта.

Составление шихты по объему страдает неточностью: количество помещаемого в ящике материала зависит от способа загрузки. Особенно возникают ошибки при переменной влажности материалов. Тэрнер (Turner)¹⁾, например, указал, что плотность укладки сырого песка гораздо ниже чем сухого, и что она, вообще, варьирует в зависимости от степени влажности песка. Рациональнее, поэтому, составлять шихту весовым путем.

Третий способ приготовления шихт заключается в том, что растворимые материалы вводят в растворенном виде. Этот способ имеет свои преимущества, когда требуется ввести незначительные количества какого-либо материала, например, окрашивающих веществ (соли марганцовокалиевая, двуххромокалиевая, хлорное золото, азотносеребряная соль и т. д.). В этом случае достигается весьма равномерное распределение вводимого материала. Нерастворимые краски рекомендуется тщательно перемолоть с некоторой частью песка; для этого служат небольшие мельницы. Полезно для каждой краски иметь отдельную мельницу.

Когда составные части шихты собраны, их необходимо тщательно перемешать. Это производится либо вручную, либо механически. В первом случае шихта основательно перемешивается лопатами 2—3 раза.

Смешивание, обычно, производится в колоде; содержимое при помощи гребков перегребается от одного конца к другому. Менее употребителен, но, при правильном выполнении, дает хорошие результаты, способ куч, практикуемый при перемешивании вручную бетона. Смесь материалов, при этом, насыпается в виде остроконечной кучи; последняя перелопачивается в новую таким образом, что ее вершина образована материалом, находившимся внизу первой кучи. При переброске материал, обычно, равномерно ссыпается с вершины во все стороны. После четырех-пяти-кратного перекучивания шихта оказывается достаточно перемешанной. В общем необходимо сказать, что перемешивание шихт оставляет желать лучшего. По инициативе Тэрнера (см. в указанном месте) из разных мест шихты были взяты пробы; анализы показали ужасные рас-

¹⁾ Journ. Soc. Glass Techn. 6, 234 (1922 г.) и реферат в Sprechsaal 1924 г.

хождения в составе. При работе вручную более или менее удовлетворительное перемешивание может быть достигнуто лишь благодаря особой тщательности в выполнении этой операции.

Значительно надежнее механическое перемешивание. К тому же работа машин много дешевле. Почти непонятным является сохранение ручного способа на крупных заводах. Везде, где механическое перемешивание себя не оправдало, причина заключалась в нерациональном ее устройстве.

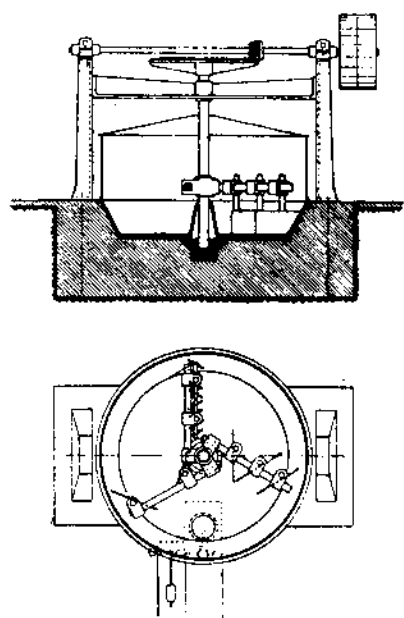


Рис. 88. Мешалка с лопастями.

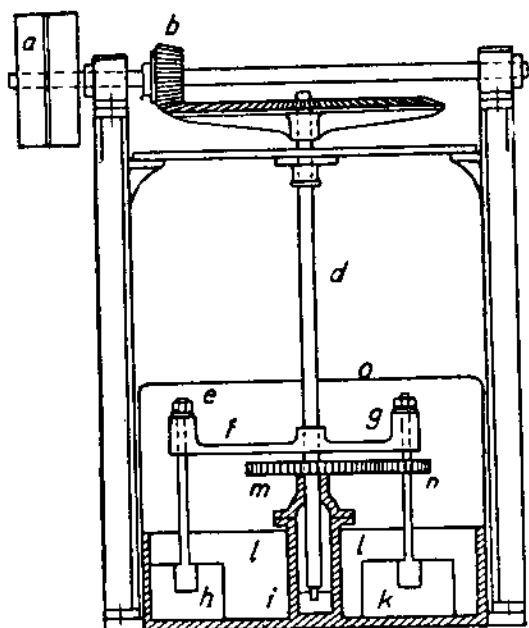


Рис. 89. Мешалка, приводимая в движение эллиптической системой зубчатых колес.

Смешивающие аппараты строятся по различным принципам. Машина, наподобие изображенной на рис. 88, работает помощью мешалок, вращающихся в чугунной тарелке. Лопастей этих мешалок расположены таким образом, что движением своим они перебрасывают материал сначала от центра тарелки к ее окружности, а затем в обратном направлении. Этим обеспечивается интенсивное перемешивание, гораздо более полное, чем ручным способом. Дно тарелки имеет отверстие для выпуска готовой шихты. Такие машины строятся очень мощными, дабы они могли преодолеть значительное трение мешалок о массу материала. На рис. 89 изображена машина фирмы Гейлер и Кальков в Дрездене (Дрезден). В ней посредством зубчатой передачи приводится во вращение лопасть *k*, чем достигается более полное перемешивание. Машины эти, однако, скоро изнашиваются.

К другому типу машин принадлежат барабанные смесители, один из видов которых изготовляемый фирмой Stothert and Pitt в Лондоне, представлен на рис. 90.

Барабан этой машины приводится во вращение посредством расположенной на его окружности зубчатки. С внутренней стороны к стенке барабана приклепаны, в равных расстояниях друг от друга, четыре лопасти. При вращении барабана материал сначала приподнимается кверху, а затем разбрасывается в стороны, чем и обеспечивается его перемешивание. На рисунке, в задней части машины, можно видеть загрузочную воронку, через которую засыпается материал; с передней же стороны, в середине барабана, виден опорожняющий лоток в рабочем положении. Когда происходит перемешивание, лоток приподнят, а выпускное отверстие барабана закрыто.

Смеситель системы Дрей-Смиса (Drais Smith)¹⁾ фирмы Дрейсверке (Draiswerke G. m. b. H.) в Мангейме-Вальгоф, должен быть признан самым удовлетворительным из всех существующих. Он представлен на рис. 91. Машина снабжена барабаном из двух, сложенных основаниями,

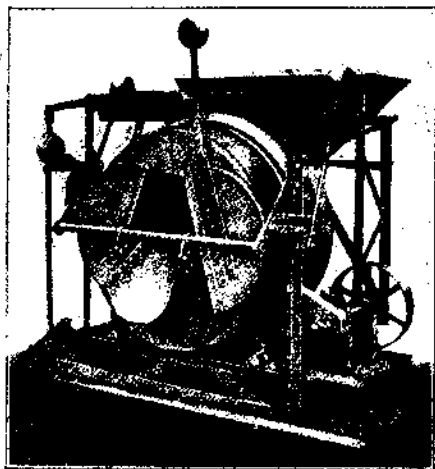


Рис. 90. Смесительный барабан Стотерта и Питт.

конусов, внутренний вид которого изображен на рис. 92. Тут же видны мощные, особой формы, лопасти, расположенные по спирали и своим вращением отбрасывающие материал к центру барабана. Его боковая поверхность снабжена зубчатым ободом, сцепленным с двумя коническими шестернями, которые приводят барабан в вращение. Материал подается в барабан либо через большую загрузочную воронку, или же, как показано на фиг. 91, автоматически посредством подъемного приспособления и вагонетки. В последнем случае мешалка может быть устанавливается на любой высоте. Загрузка и выпуск материала производятся на ходу машины. Прочистка барабана весьма легкая, благодаря полному его опорожнению и отсут-

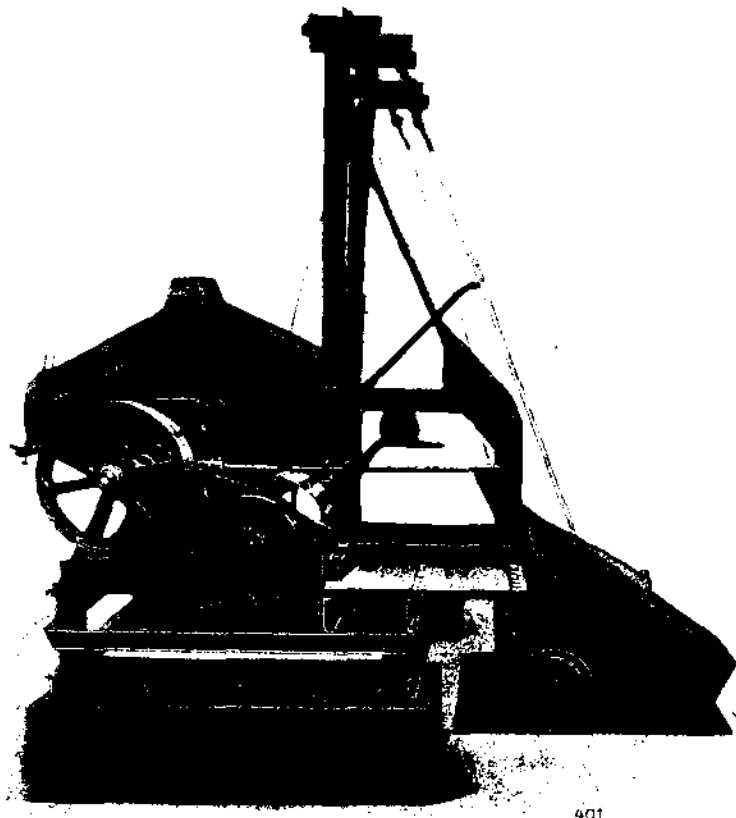
ствию в нем щелей и углублений, в которых мог бы застрять материал. Названная фирма выпускает эти машины семи различных размеров от 80 до 1.500 литров.

Барабанные смесители с отбрасывающими и распыляющими поверхностями обладают целым рядом преимуществ. Перемешивание производится в них наиболее быстро и полно. По сравнению с оборудованьями, в которых эта операция производится мешалками, эти машины более долговечны и потребляют меньше энергии, так как производимая ими работа состоит лишь в подъеме перемешиваемого материала в то время, как механическая мешалка преодолевает внутреннее трение.

Механическое перемешивание кажется не вполне пригодным для шихт цветных стекол, так как застревающие в машине остатки материалов после одного перемешивания легко могут загрязнить новую шихту. Затруднение

¹⁾ Смеситель Drais-Smith сконструирован по германскому патенту, выданному Смису в Милльвоки, по которому эти машины строятся в разных странах, напр., в Англии аппараты Stothert and Pitt. В названной работе Тэрнер хвалебно отзываясь о работе машины Смиса и Стотерта-Питта (фиг. 90).

это можно преодолеть энергичным продуванием воздуха через барабан при помощи меха, или же, что гораздо лучше проводит к цели, прочисткой сжатым воздухом, где таковой имеется, например, от пескоструйного аппарата. Кроме того, можно обзавестись несколькими машинами для особо чувствительных к посторонним примесям шихт. Тем, которым кажутся непроизводитель-



401

Рис. 91. Смеситель сист. Драй-Смиса.

ными расходы на подобное оборудование, следует вспомнить старинное правило: „хорошо перемешанная шихта уже наполовину сплавлена“.

с) **Хранение и перевозка шихт.** Для ванн печей суточное количество шихты готовится, обычно, в течение 8 часов. Готовые шихты хранятся в силосах, расположенных либо в составной, либо в гутте над помостом у загрузочных окон. Что касается горшковых печей, то рациональнее смешивать в барабане каждый раз количество, потребное для загрузки одного горшка; особенно это рекомендуется в случае различных шихт для отдельных горшков. Стекловару, или его помощнику, в любой момент должна быть обеспечена возможность беспрепятственной доставки к печи потребного количества смешанного материала. Если расстояние до загрузочного помоста невелико, то

доставка может производиться посредством элеватора и шнека; при значительных расстояниях применение шнека нерационально. В таких случаях пользуются специальными эстакадными узкоколейными дорогами с обыкновенными опрокидывающимися койками или с опражнивающимися через дно вагонетками, приводимыми в движение вручную. Работа такой системы производится следующим образом: вагонетка с шихтой движется над колпаком большой стеклоплавильной печи, обслуживающей 2 машины Оуэнса; загрузка шихты в печь происходит через колпак. Подобного рода системы вполне оправдали себя на практике. Особенно экономными для указанной цели являются подвесные дороги, преимущественно электрические, с авто-

матическим переменным включением элеватора и крана. Такие установки строит фирма Блейхерт и К^о, Лейпциг—Плагвиц. Кузов с шихтой подвешивается на элеваторные канаты, и поворотом переключателя весь механизм приводится в автоматическое действие. Снабженный соответствующими кулаками вал производит все требуемые переключения. В это время происходит наполнение следующей вагонетки, которая по возвращении первой порожней занимает ее место в элеваторе. Таким путем один рабочий в состоянии обслуживать несколько печей.

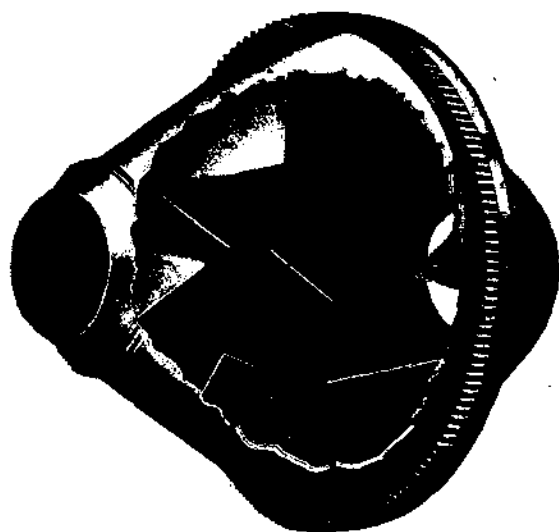


Рис. 92. Смеситель сист. Дрей-Смиса. Внутренний вид.

д) **Общее оборудование цеха.** Общих, годных для всех случаев, указаний, как устроить и оборудовать приспособления для подготовки, хранения и перевозки сырых материалов и шихт не существует: все это определяется особенностями и размерами данного производства. Тем не менее, нам представляется не бесполезным набросать общую схему, вроде показанной на рис. 86, для производств среднего размера.

Сырые материалы, не требующие предварительной подготовки, непосредственно из вагона выгружаются в бухты *a*. Последняя пара бухт расположена внутри массивного здания составной, они предназначены для хранения соды и сульфата, чувствительных к сырости. В помещение *b* поступают материалы, требующие измельчения; с камнедробилки с они поступают в силос *e*, а из него на шаровую мельницу *f*. Элеватором *g* материал поднимается в шнек *h*, расположенный над отделениями *a* для готовых сырых материалов и снабженный в нужных местах заслонками для опорожнения. Таким образом, готовое сырье хранится в ряде отделений *a*. Составленная, согласно вышеописанного, шихта подводится по колее *j* к мешалке *k*, в которую загружается. Хорошо перемешанная шихта элеватором *l* переносится в силос *m*, из которого, по мере надобности, идет в производство.

III. Расчеты.

I. Вычисление химического состава стекла по шихте.

а) Пусть дана шихта:

1000	в. ч. песка
400	„ „ извести
400	„ „ сульфата
25	„ „ угля
Итого:	1825 в. ч.

Уголь выгорает без остатка.

1000	ч. песка	полностью	переходят	в	стекло	1000	ч. SiO_2
400	„	углекальциев.	соли	дают	$400 \cdot \frac{56}{100} =$	224	„ CaO
400	„	сульфата	$400 \cdot \frac{43,7}{100} =$			175	„ Na_2O
							Итого стекла 1399 ч.

Перерасчет на проценты:

$$\begin{aligned}
 1000 \text{ SiO}_2 &= \frac{1000}{1399} \cdot 100 = 71,48\% \text{ SiO}_2 \\
 224 \text{ CaO} &= \frac{224}{1399} \cdot 100 = 16,00\% \text{ CaO} \\
 175 \text{ Na}_2\text{O} &= \frac{175}{1399} \cdot 100 = 12,52\% \text{ Na}_2\text{O} \\
 \hline
 1399 \text{ ч. стекла} &= 100,00 \text{ ч. стекла.}
 \end{aligned}$$

Выход стекла, составляющий основу для калькуляции, получается из весов шихты 1825 ч. и стекла 1399 ч. •

$$\frac{1399 \cdot 100}{1825} = 76,7\%;$$

потеря при стеклообразовании—23,3%.

В этом расчете мы исходили из предположения абсолютной чистоты сырых материалов. В случае же содержания в них значительных количеств примесей, последние должны быть приняты в расчет. В особенности важно в этом отношении учитывать переменное содержание влаги в поташе (см. стр. 236), соде (см. стр. 230) и сульфате (см. стр. 225). Для расчета лучше всего руководствоваться химическим анализом, как показано на нижеследующих примерах. Кроме того, следует вводить еще поправку на улетучивание щелочей и борной кислоты, если последняя входит в шихту. В соответствующих местах мы указываем, что эти потери от улетучивания не поддаются точному количественному учету. Они зависят как от состава стекла, так и от режима варки: общих норм тут не существует. В наших расчетах мы принимаем сравнительно высокую цифру в 5% для испарения щелочей.

в) Пусть дана шихта:

1000 ч. песка
300 „ известкового туфа
300 „ сульфата
15 „ угля
10 „ плавикового шпата.

Итого: 1625 ч. шихты.

Состав сырых материалов следующий:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O.K ₂ O	CO ₂
песок: . . .	96,76	1,84	0,26	0,70	0,04	—	—
известь: . .	3,60	1,05	0,25	52,35	0,21	—	41,36

Потеря от прокаливания для песка ничтожна, таким образом в 1000 в. ч. песка вводится в стекло.

$$1000 \cdot \frac{96,76}{100} = 967,6 \text{ кг. SiO}_2 \text{ и}$$

$$1000 \cdot \frac{1,84}{100} = 18,4 \text{ кг. Al}_2\text{O}_3$$

Аналогичным образом принимаются в расчет остальные составные части песка.

Известь содержит 41,36% углекислого газа, улетучивающегося во время варки, следовательно, в стекло входит твердых окислов 58,64%. Состав этой массы виден из анализа. В 300 кг. туфа вводится в стекло:

$$300 \cdot \frac{3,6}{100} = 10,8 \text{ кг. SiO}_2 \text{ и } 300 \cdot \frac{1,05}{100} = 3,15 \text{ кг. Al}_2\text{O}_3 \text{ и т. д.}$$

Пусть данный сульфат содержит 97% Na₂SO₄; примеси отчасти летучи, как влага, хлористый натр и свободная серная кислота (они, следовательно, в стекло не входят), отчасти переходят в стекло, как напр. Fe₂(SO₄)₃ и CaSO₄. В данном случае содержание последних примесей столь ничтожно, что можно ими пренебречь. 100%-ный сульфат даст 43,7% Na₂O, следовательно 300 кг. 97%-ного сульфата дадут:

$$300 \cdot \frac{97}{100} \cdot \frac{43,7}{100} = 127,2 \text{ кг. Na}_2\text{O}$$

За вычетом улетучивающихся 5% Na₂O остается 120,8 кг. Na₂O. Уголь целиком улетучивается в виде CO₂.

Плавиковый шпат дает 71,8% своего веса CaO. В 10 кг. плавикового шпата вводится в стекло 7,18 кг. CaO. В то же время плавиковый шпат вызывает улетучивание SiO₂ в количестве 38,6% от своего веса. Следовательно 10 кг. плавикового шпата обуславливают потерю 3,9 кремнекислоты, каковое количество надлежит вычесть.

Таким образом, количество стеклообразующих окислов и состав стекла выразится следующим образом:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
1000 в. ч. песка	967,6	18,4	2,6	7,0	0,4	—
300 в. ч. извест. туфа . . .	10,8	3,2	0,7	157,1	0,6	—
300 в. ч. суль- фата	—	—	—	—	—	120,8
10 в. ч. плавик. шпата . . .	3,9	—	—	7,2	—	—
Всего 1292 в. ч. стекла в						
котором	972,5*)	21,6	3,3	171,3	1,0	120,8

*) Сумма не верна: должна быть—982,3. В связи с этим должны получаться несколько другие результаты. Ред. пер.

Содержание в стекле окислов, например кремнезема, определяется, как и выше, следующим образом:

$$\frac{972,5}{1,292} \times 100 = 75,4\% \text{ SiO}_2$$

Химический состав стекла выразится следующим образом: 75,4% SiO₂, 1,7% Al₂O₃, 0,3% Fe₂O₃, 13,2% CaO, следы MgO и 9,4% Na₂O.

Аналогичным образом на основании шихты и анализа сырых материалов можно прийти к составу готового стекла.

Выход стекла в последнем примере составляет

$$\frac{1,292 \cdot 100}{1,625} = 79,5\%$$

потеря при стеклообразовании—20,5%.

2. Расчет молекулярного отношения окислов в стекле.

а) **Непосредственно на основании шихты.** Этот путь расчета приводит к цели при условии чистоты сырых материалов. Количество последних можно выражать непосредственно в граммолекулах, а отсюда дальше получается количество граммол. окислов, входящих в состав стекла, так как из одной граммол. какого-либо материала, будь то сода, сульфат и т. д., всегда переходит в стекло эквивалентное количество граммол. соответствующего стеклообразующего окисла. Умножением всех величин на 1000 из граммолекул получаются килограммолекулы. Остановимся на примере 1а (см. стр. 297):

молекулярный вес SiO₂ = 60,4, следовательно

$$1000 \text{ кг. SiO}_2 = \frac{1,000}{60,4} = 16,6 \text{ кг. мол. SiO}_2$$

Аналогичным образом получаем для 400 кг. углекальциев. соли (молекулярный вес углекальциев. соли = 100,1)

$$4,0 \text{ кг. мол. CaO}$$

и для сульфата, молек. вес которого—142,2,

$$2,8 \text{ кг. мол. Na}_2\text{O}.$$

Следовательно молекулярные отношения окислов в стекле выражаются следующим образом:

2,8 Na₂O : 4 CaO : 16,6 SiO₂; делением на 4 получается отношение (при CaO — 1):

$$0,7 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ CaO} : 4,15 \text{ SiO}_2.$$

Прибегая к формуле Чейшнера (см. стр. 146) можем вывести заключение о годности такого стекла. При x Na₂O и 1 CaO число гр. мол. кремнекислоты выразится

$$Z = 3(x^2 - 1),$$

в нашем случае для Z получаем

$$Z = 3(0,49 + 1) = 4,47 \text{ SiO}_2.$$

Следовательно, стекло вместо 4,47 гр. мол. SiO₂ содержит лишь 4,15; оно является, таким образом, несколько мягким и не отвечает всем тре-

бованиям химической стойкости ¹⁾; все же оно может быть отнесено к категории аппаратных стекол „средней твердости“.

б) **Из процентного состава.** В случае нечистых сырых материалов рекомендуется начать с вычисления $\frac{\%}{100}$ -ного состава. Обратимся к нашему примеру 1 б.

100 кг. стекла содержат 75,4 кг. SiO_2 , или $\frac{75,4}{60,4} = 1,25$ кг. мол. SiO_2 ;

1,7 кг. глинозема (молекул. вес — 102,2) составляют

$$\frac{1,7}{102,2} = 0,016 \text{ кг. мол. } \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Продолжая расчет таким же образом в отношении остальных окислов, получаем, что 100 кг. стекла содержат 0,236 кг. мол. CaO и 0,151 кг. мол. Na_2O .

Пренебрегая незначительными примесями других окислов, получаем следующие отношения:

$$0,151 \text{ Na}_2\text{O} : 0,236 \text{ CaO} : 1,25 \text{ SiO}_2$$

отнеся все к 1 CaO , получаем:

$$0,64 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ CaO} : 5,28 \text{ SiO}_2$$

По формуле Чейшнера (см. стр. 146) число гр. мол. кремнекислоты должно равняться

$$Z = 3 (0,64^2 + 1) = 4,23 \text{ SiO}_2$$

Следовательно, перед нами стекло с высоким содержанием глинозема, обладающее хорошей химической стойкостью.

3. Расчет шихты.

а) **На основании химич. анализа стекла.** В качестве примера остановимся на рейнском оконном стекле, которое, согласно исследованиям Милиуса и Фёрстера, оказалось весьма стойким. Состав его следующий:

$$71,2\% \text{ SiO}_2, 1,6 \text{ Al}_2\text{O}_3, 13,4 \text{ CaO}, 13,5 \text{ Na}_2\text{O}$$

Требуется рассчитать шихту на 100 кг. этого стекла.

1. Известь предполагается в виде чистого известкового шпата, щелочь в виде 97%-ного Na_2SO_4 . Вводить указанное незначительное количество глинозема нет надобности, так как оно приблизительно получится в стекле отчасти из горшков, отчасти из примесей к песку и извести. Если-бы, все же, требовалось его специально вводить, то это можно сделать либо применяя песок с определенным содержанием глины, или же прибавляя каолин, полевой шпат и т. п. Последний применяется реже. Для примера приводим расчет. Для введения в стекло 1,6 кг. Al_2O_3 потребовалось бы прибавить к шихте 4,2 кг. чистого каолина; ввиду содержания в последнем 46% SiO_2 , мы, этим самым, одновременно ввели бы в стекло 1,9 кг. SiO_2 ; это количество необходимо вычесть из количества загружаемого песка. При применении чистого песка из потребного для каждаго еще 100 кг. стекла количество песка, т. е. из 71,2 кг., необходимо

¹⁾ См. стр. 95 табл. 10.

вычесть 1,9 кг., т. е. песка нужно засыпать $71,2 - 1,9 = 69,3$ кг. Для введения одного кг. CaO требуется отвесить 1,78 кг. CaCO_3 (см. табл. 58, стр. 309), а для 13,4 кг. — 23,85 кг. известкового шпата. Для 1 кг. Na_2O требуется 2,29 кг. сульфата с содержанием 100% Na_2SO_4 или $\frac{229}{97} = 2,36$ кг. 97%-ного Na_2SO_4 . Для введения 13,5 кг. Na_2O , следовательно, необходимо отвесить $13,5 \times 2,36$ кг. Na_2SO_4 , а, принимая во внимание улетучивание в $5^\circ_0 - 13,52 \times 2,36 \times 1,05 = 33,44$ кг. сульфата. Получаем следующую шихту:

На 100 кг. готового стекла	или на 1000 кг. песка в круглых числах
69,3 кг. . . песка	1000 кг. . . песка
4,2 „ . . каолина	60 „ . . каолина
23,9 „ . . извести	345 „ . . извести
33,4 „ . . сульфата	480 „ . . сульфата
1,7 „ . . угля (древесного)	25 „ . . угля (древесного)
всего 132,5 кг. . . шихты	

Выход стекла на 100 кг. шихты: 75,5%.

2. Допустим, что вместо чистых песка и известкового шпата для этого же стекла употребляются сырые материалы из примера в главе I. В обоих материалах содержится незначительное количество глинозема. Для введения 71,2 кг. SiO_2 необходимо отвесить $\frac{71,2}{96,76} \times 100 = 73,6$ кг. песка, содержащего 96,76% SiO_2 ; одновременно вводится в шихту $73,6 \times \frac{1,84}{100} = 1,35$ кг. Al_2O_3 и $73,6 \times \frac{0,7}{100} = 0,52$ кг. CaO.

Для введения 13,4 кг. CaO необходимо отвесить туфа $\frac{13,4}{52,35} \times 100 = 25,6$ кг.; одновременно вводится $25,6 \times \frac{1,05}{100} = 0,27$ кг. Al_2O_3 и $25,6 \times \frac{3,6}{100} = 0,9$ SiO_2 . Это количество кремнезема следует вычесть из выше вычисленного, так что отвес песка составит всего 72,5 кг. С другой стороны, ввиду содержания в песке извести, количество последней следует при отвешивании уменьшить на 0,5 кг.

Глинозема вводится $1,35 + 0,27 = 1,62$, т. е. случайно именно то количество, которое показано в анализе стекла. Количество сульфата то же, что и в предыдущем случае.

Получается шихта:

На 100 кг. стекла	На 1000 кг. песка в круглых числах
72,5 кг. . . песка	1000 кг. . . песка
25,1 „ . . известков. туфа	345 „ . . известкового туфа
33,4 „ . . сульфата	460 „ . . сульфата
1,7 „ . . угля	23 „ . . угля
Всего 132,7 кг. . . шихты	

Выход стекла со 100 кг. шихты: 75,3%.

3. Расчет шихты для стекла следующего состава:

61,5% SiO_2 , 12,5% Al_2O_3 , 4% Fe_2O_3 , 12% CaO, 10% Na_2O .

Пусть для варки этого стекла употребляются следующие сырые материалы:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	щелочи
Фонолит . . .	63,—	20,—	2,25	1,5	0,2	13,—
Трахит . . .	51,8	21,8	9,4	6,7	1,55	8,65
Песок . . .	93,3	5,5	1,—	—	—	—
Известняк . .	7,2	4,4	1,8	53,8	1,5	—

Сульфат с содержанием 97% Na₂SO₄

Как видно из анализа, трахит и фонолит по своему составу довольно близко подходят к стеклу данного состава. В них только повышенное количество глинозема, а в трахите, кроме того, еще окиси железа. Поэтому, эти две породы послужат нам преимущественно для введения глинозема и окиси железа. Принимая во внимание, что окись железа содержится и в остальных материалах, мы ограничим введение железа помощью названных 2-х пород лишь в размере 3,5% от веса стекла. Отвешивая x кг. фонолита, мы вводим с ним $0,0225 x$ Fe₂O₃. В y кг. трахита — $0,094 y$ Fe₂O₃; следовательно:

$$0,0225 x + 0,094 y = 3,5 \dots \dots \dots (1)$$

Так как глинозем содержится еще в песке и извести, то ограничим количество его, вводимое обоими породами, 10 кг. Ввиду содержания 20% Al₂O₃ в фонолите и 21,8% Al₂O₃ в трахите можем написать:

$$0,2x + 0,218y = 10 \dots \dots \dots (2).$$

Решая уравнения (1) и (2), как систему уравнений, получаем:

$$x = 12,8 \text{ и } y = 34,1.$$

Следовательно, для введения 3,5 кг. Fe₂O₃ и 10 кг. Al₂O₃ необходимо отвесить 12,8 кг. фонолита и 34,1 кг. трахита указанного состава.

В названных отвесах фонолита и трахита одновременно находятся другие окислы в следующих количествах. Фонолит, например, содержит 63% SiO₂, следовательно в 12,8 кг. фонолита вводится $12,8 \times 0,63 = 8,06$ кг. SiO₂ и т. д. для всех окислов.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O . K ₂ O
12,8 кг. фонолита содержат . .	8,06	2,56	0,29	0,19	—	1,66
34,1 кг. трахита . . .	17,66	7,43	3,20	2,28	0,52	2,95
12,8 фон. + 34,1 кг. трах. содержат вместе	26,32 *)	9,99	3,49	2,47	0,52	4,61

Недостает еще $61,5 - 26,32 = 35,18$ кг. SiO₂. Незначительное количество SiO₂ будет внесено еще известью. Следовательно, в виде песка остается вводить 34 кг. SiO₂. Так как данный песок содержит 93,3% SiO₂, то его надо взять $\frac{34,100}{93,3} = 36,5$ кг. В 36,5 кг. песка мы согласно анализа вводим:

*) Итог не правилен, а потому не совсем точен [дальнейший расчет количества песка. Ред. перво.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O . K ₂ O
36,5 кг. песка содержат	34,05	2,01	0,37	—	—	—
12,8 фон. + 34,1 трах. + 36,5 кг. песка	60,37	12,00	3,86	2,47	0,52	4,61

Недостает еще $12 - 2,47 = 9,53$ CaO. Согласно анализа известняк содержит 53,8% CaO; необходимо, следовательно, его отвесить в количестве $\frac{9,53 \times 100}{53,8} = 16,35$ кг.

Окиси натрия недостает $10 - 4,61 = 5,4$. Для введения этого количества необходимо взять $\frac{5,4 \times 100 \times 100}{43,7 \times 97} = 12,7$ кг. 97%-ного сульфата; сюда прибавляем потери от испарения в размере 5% и берем всего $12,7 \times 1,05 = 13,4$ кг. сульфата. Других окислов посредством сульфата и известняка вводятся еще следующие количества:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O . K ₂ O
16,35 известняка	1,18	0,71	0,29	9,35	0,24	—
13,4 сульфата	—	—	—	—	—	5,4
Всего во всех материалах	61,55	12,71	4,15	12,00	0,76	10,00

Как видим, полученный путем расчета состав почти вполне соответствует заданному.

Таким образом, получается следующая шихта:

На 100 кг. стекла	На 1000 кг. песка в круглых числах
12,8 кг. фонолита	350 кг. фонолита
34,1 „ трахита	935 „ трахита
36,5 „ песка	1000 „ песка
16,35 „ известняка	450 „ известняка
13,4 „ сульфата	370 „ сульфата
113,15 кг. шихты	20 „ угля

Выход стекла на 100 кг. шихты: 88,4%.

Некоторые затруднения представляет учет незначительных примесей разных окислов, которые при такого рода расчетах вводятся одновременно в нескольких материалах. Однако, нетрудно после расчета ввести необходимые для полного соответствия поправки. В качестве общего правила можно указать следующее: расчет, прежде всего, ведут относительно тех материалов, которые содержат несколько окислов в более или менее значительных количествах, причем считают, что при их помощи вводят те окислы, которыми эти материалы богаче всех прочих. В последнюю очередь определяют отвесы наиболее чистых материалов

Для абсолютно точных расчетов составляют систему уравнений с числом неизвестных по числу применяемых сырых материалов, обозначая их требуемые отвесы, через x , y , z .

Для каждого окисла, составляют уравнение, выражающее общее потребное количество данного окисла в виде суммы из его количеств, содержащихся в отдельных сырых материалах. Число уравнений получается равным числу окислов. Система решается относительно x , y , z и т. д.

б) По молекулярным отношениям окислов. Как указывалось в главах о зависимости химической стойкости стекла от состава, характер стекла, легче всего, определяется по молекулярным отношениям составляющих его окислов. Так как для большинства изготавливаемых в большом масштабе технических стекол речь, преимущественно, идет об извести, щелочи и кремнеземе, решающим является молекулярное отношение этих окислов друг к другу. За исключением сырья для бутылочного стекла, приходится, по большей части, иметь дело с довольно чистыми материалами. Благодаря этому, становится возможным произвести расчет шихты непосредственно на основании молекулярных отношений.

1. Непосредственно на основании молекулярных отношений.

а) Требуется рассчитать шихту для зеркального стекла следующего молекулярного состава:



1 гр. мол. CaO получается из одного гр. мол. CaCO_3 . Следовательно, для получения 1 кг. мол. CaO необходимо отвесить 1 кг. мол. CaCO_3 , т. е. 100 кг. Молекулярный вес $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142,16$; следовательно 0,7 гр. мол. $\text{Na}_2\text{O} = 0,7 \times 142,16 = 99,5$ стопроцентного сульфата; а 97%-ного с покрытием потери в 5% от испарения — $99,5 \cdot \frac{105}{97} = 107,7$ кг. 97%-ного Na_2SO_4 . Молекулярный вес кремнезема = 60,4, следовательно, требуется $4,47 \times 60,4 = 270$ кг. песка.

Согласно задания полученные отвесы материалов дадут 270 кг. SiO_2 + 56 кг. CaO + 43,7 кг. Na_2O + 6 С = 369,7 кг. стекла.

Таким образом, для 100 кг. стекла требуются: $270 \times \frac{100}{369,7} = 73$ кг. песка, $108 \cdot \frac{100}{369,7} = 29,2$ кг. Na_2SO_4 и т. д.

Получается следующая шихта:

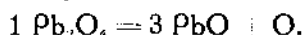
По молек. формул.	на 100 кг. стекла	На 1000 кг. песка
Песка 270	73,0	1.000
Извести 100	27,1	270
Сульфата 108	29,2	400
Угля 6	1,6	20
	130,9	

Выход стекла на 100 кг. шихты: $\frac{100 \cdot 100}{130,9} = 76,4\%$.

б) Произведем еще расчет свинцового стекла следующего молекулярного состава:



1 гр. мол. сурика дает 3 гр. мол. окиси свинца:



Следовательно, необходимо взять $\frac{1}{3}$ молекулярного веса сурика; в килограммах $\frac{1}{3} \times 684,7 = 228,2$ кг.; молекулярный вес поташа = 138,3; следовательно, надо отвесить $0,9 \times 138,3 = 124,5$ кг. и, наконец, кремнезема, молекулярный вес которого = 60,4, $7,25 \times 60,4 = 438$ кг.

Получается шихта:

По молек. формул.	на 100 кг. стекла	на 1.000 кг. песка
Песка	438	60,6
Сурика	228	31,6
Поташа	125	17,3
	109,5	

$$\text{Выход стекла} = \frac{100 \cdot 100}{109,5} = 91,3\%.$$

2. Косвенный расчет. При употреблении сырых материалов более сложного состава, как, например, для простого полого стекла, расчет на основании формулы осложняется.

Влияние отдельных окислов на выщелачиваемость стекла недостаточно выяснена; в то же время сложность состава сырых материалов не позволяет так же легко и свободно комбинировать желательное отношение окислов, как это имеет место при чистых сырых материалах. На следующем примере показан примитивный в таких случаях способ расчета.

Пусть требуется сварить хорошего качества зеленое стекло на мергеле из Гаммельна, в 100 частях которого содержится:



Ввиду дешевизны этого продукта желательно вводить его в возможно большем количестве. Преобладающей составной частью его являются щелочноземельные окислы, содержащиеся в количестве 40% (круглым числом). Такое количество слишком высоко; для подобного стекла высшим пределом считается 18%. Для получения 18 кг. щелочноземельных окислов потребно $\frac{100 \cdot 18}{40} = 45$ кг. мергеля. В 45 кг. мергеля содержится 3,89 SiO_2 ; 4,07 Al_2O_3 ; 1,01 Fe_2O_3 ; 12,69 CaO ; 6,57 MgO , а всего окислов 28,2 кг.

Чтобы ввести эту смесь окислов в стекло (100%), недостает, главным образом, кремнезема и окиси натрия. Содержащиеся в мергеле кремнезем и глинозем будут впоследствии приняты в расчет. Щелочноземельных окислов, если к ним отнести окись железа, имеется 20,3 кг. Остается, следовательно, для кремнезема и окиси натрия 79,7. Пусть ок. натрия требуется a и кремнезема b тогда имеем

$$\begin{aligned} a + b &= 79,7. \\ b &= (79,7 - a) \end{aligned} \quad (1).$$

При заданном содержании извести отношение SiO_2 и Na_2O определяется по формуле Чейшнера

$$Z = 3(x^2 - 1),$$

где Z обозначает число грам. мол. кремнезема, а x число гр. мол. окиси натрия, приходящихся на 1 грам. мол. щелочноземельных окислов. Нам

желательно ввести в стекло: 12,69 кг. CaO , 6,57 кг. MgO , 1,01 кг. Fe_2O_3 , a кг. Na_2O и b кг. SiO_2 . Чтобы выразить эти количества в гр. мол., достаточно разделить их на соответствующие молекулярные веса.

$$\frac{12,69}{56,13} = 0,226 \text{ CaO}$$

$$\frac{6,57}{40,36} = 0,163 \text{ MgO}; \frac{a}{62,1} \text{ гр. мол. Na}_2\text{O}; \frac{b}{60,4} \text{ гр. мол. SiO}_2$$

$$\frac{1,01}{159,76} = \frac{0,006 \text{ Fe}_2\text{O}_3}{0,395} \text{ гр. мол. щелочноземельных окислов.}$$

Отнеся все к 1 гр. мол. щелочноземельных окислов, получим 1 гр. мол. щел.-зем. окислов: $\frac{a}{0,395.62,1} : \frac{b}{0,395.60,4}$ по формуле Чейшнера

$$\frac{b}{0,395.60,4} = 3 \left[\left(\frac{a}{0,395.62,1} \right)^2 + 1 \right]$$

Из уравнения (1) получаем для b

$$b = 79,7 - a, \text{ следовательно}$$

$$\frac{79,7-a}{0,395.60,4} = 3 \left[\left(\frac{a}{0,395.62,1} \right)^2 + 1 \right]$$

Решение этого уравнения, дает $a=6$; подставив это значение в уравн. (1), получаем: $b=73,7$. Следовательно, для того, чтобы из 45 кг. мергеля получить 100 кг. удовлетворяющего уравнению Чейшнера стекла, необходимо ввести 6 кг. Na_2O и 73,7 кремнезема. Так как с песком вводится еще лишнее количество глинозема, то следует взять 7 кг. Na_2O . Для этого требуется отвесить $7 \times 2,29 \times 100 = 16,5$ сульфата (97%-ного), а учитывая угар в размере 5%, — 17,3 кг.

Таким образом к 28,2 кг. окислов из 45 кг. мергеля прибавляется 7 кг. Na_2O , а всего 35,2 кг. Остаток до 100 кг., т.-е. 64,8 кг. прибавляем в виде кремнезема. Так как песок при прокаливании в весе почти не теряет, то берут состав песка следующий: 97% SiO_2 , 2,1 Al_2O_3 и 0,9 Fe_2O_3 . Состав же стекла будет таков:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Сумма
Из 45 мергеля	3,89	4,07	0,01	12,69	6,57	—	28,2
„ 17,3 сульфата	—	—	—	—	—	7,00	7
„ 64,8 песка	62,85	0,36	1,58	—	—	—	64,79
	66,74	4,43	1,59	12,69	6,57	7,00	99,99

Это довольно точно соответствует составу стекла, полученного в Остервальде на гамельнском мергеле. Содержание окиси железа, однако, ниже; приходится повысить его на 1% прибавлением 1 кг. железной руды на 100 кг. стекла. Количество прибавляемой руды зависит от содержания в ней Fe_2O_3 .

Полученная шихта состоит из

	На 100 кг. стекла	На 1000 кг. песка.
Песка	64,8	1000
Мергеля	45,0	690
Сульфата	17,3	270
Железной руды	1,0	15
Угля	0,9	15

	128,0 ч. шихты.	

$$\text{Выход стекла} = \frac{100 \cdot 100}{128} = 78,1\%.$$

Целью приведенного расчета было введение максимального количества СаО и MgО применением возможно большего количества мергеля. Это стекло отличается необычайно низким содержанием щелочей. Заранее задаться целью достигнуть столь обильного введения СаО и MgО мергелем возможно только при условии применения свободного от извести песка. Если же последний содержит эту примесь, то количество извести, которое имеется в виду ввести посредством мергеля, с самого начала расчета должно быть уменьшено. Этим самым уменьшается и количество самого мергеля. Насколько резко изменяется шихта для одного и того же стекла в зависимости от таких примесей, видно из того, что от применения песка содержанием от 4 до 5% СаО количество мергеля на 100 кг. стекла уменьшается от 45 кг. до 40.

4. Выбор единицы для расчета шихты.

В заводской практике принято составлять шихты, исходя из 100 или 1000 весовых единиц песка. Причина этого, быть может, кроется в том, что из всех употребляемых сырых материалов в старину наибольшим постоянством состава отличался, именно, песок. Благодаря этому, при отсутствии анализов сырья, по которым бы можно было дозировать составные части шихты, наибольшие удобства представлял рецепт, составленный таким образом. Кроме этого, в виду погрешностей при отвешивании материалов, предпочитали оперировать с большими количествами извести, соды и т. д., рассчитанными на 100 частей песка, по сравнению с теми отвесами этих материалов, которые полагаются на 100 кг. стекла. Не исключена также возможность причинной связи между емкостью горшков и объемом шихты, рассчитанной на 100 кг. песка; зачастую этот объем (включая соответствующую добавку боя) в точности соответствовал одной засыпке. Ныне все эти условия коренным образом изменились: увеличились, по сравнению с прошлым, размеры горшков; где только возможно, горшковые печи заменяются ваннами; возникла необходимость в возможной точности при составлении шихты. Все это заставляет оказывать предпочтение рецептуре, составляемой для 100 кг. готового стекла, благодаря ее преимуществам.

В приведенных расчетах (стр. 297—307) на первом месте, большей частью, дана шихта на 100 кг. стекла. Это имеет значительные преимущества.

Из расчетов видно, насколько такая рецептура нагляднее отражает состав стекла. Из процентного состава стекла, прежде всего, получается шихта на 100 кг. стекла; дальнейшим расчетом из нее получается шихта на 1000 кг. песка. Сличение шихт позволяет делать выводы о различиях в свойствах соответствующих стекол. Наконец, этим значительно упрощается калькуляция себестоимости: для этого надо только в шихте на 100 кг. стекла проставить цены отдельных материалов.

Эти соображения побуждают Цшиммера ¹⁾ решительно высказываться в пользу расчета шихты на 100 кг. стекла, что является вполне рациональным. Дальнейшее немалое преимущество этого способа заключается в том, что, как неоднократно указывалось выше, обратная величина общего веса шихты на 100 кг. стекла G , помноженная на 100, выражает выход стекла в $\frac{100}{G}\%$:

$$\frac{100}{G} = A\%$$

где A обозначает выход стекла из 100 кг. шихты. Этот результат не только служит основой для калькуляции, но и позволяет на основании сравнения с фактическим выходом готового товара судить о ходе производства; величина эта имеет также значение для вопроса о рациональном использовании горшковых и ваннных печей. Наконец, с этой величиной связан расход топлива на 100 кг. стекла, в особенности для ваннных печей. В среднем в печах (см. гл. 8: Расчеты) на варку стекла утилизируется лишь 10—15% затраченного тепла. Преобладающая часть его уносится лучеиспусканием, теплопроводностью и отходящими газами; в пределах же полезно утилизируемого тепла, количество его, потребное для нагрева шихты до температуры плавления и для провара, огромно по сравнению с расходом на все остальные процессы. Следовательно, для одной и той же печи род шихты сравнительно мало влияет на расход тепла; при прочих равных условиях этот расход окажется более или менее постоянным для 100 кг. различных шихт. Отсюда следует, что при одном и том же расходе топлива печь может дать тем больший выход товара, чем больше получается стекла на 100 кг. шихты. Поэтому, с точки зрения теплового хозяйства шихта для бутылочного стекла с выходом стекла в 88,4% (см. стр. 303) является более выгодной, чем шихта с выводом в 75,3% (см. стр. 301). Разумеется, в данном случае речь идет не о строгой пропорциональности.

Из сказанного ясно, каким ценным нововведением явилось бы для техники всеобщее введение шихт, рассчитанных на 100 кг. стекла.

Прибавка боя не должна приниматься в расчет при составлении шихты. То же относится по Цшиммеру и к окрашивающим окислам, а также к веществам, вводимым для получения непрозрачного стекла; для них отдельно указывается количество, потребное для 100 кг. стекла.

¹⁾ Theorie d. Glasschmelzkunst. II, 1. 108.

Таблица 58.

Данные для расчетов.

I. Расчет состава стекла по шихте.			II. Расчет шихты по анализу стекла.		
Процентный состав стеклообразующих окислов в различных сырых материалах.			Количество сырого материала, соответствующее 1 вес. ч. находящегося в стекле окисла.		
В шихте	в стекле	log	в стекле	в шихте	log
100 As_2O_3 . . . =	0		1 B_2O_3 . . . = 1,77 $B(OH)_3$		24 850
100 $B(OH)_3$. . . =	56,4 B_2O_3	75 150	1 " . . . = 2,73 $B_2O_3 \cdot Na_2O$ +		43 627
100 $B_2O_3 \cdot Na_2O$ + 10 H_2O . . . =	{ 36,6 B_2O_3 16,3 Na_2O	56 373 21 369	1 BaO . . . = 1,29 $BaCO_3$		10 951
100 $BaCO_3$. . . =	77,7 BaO	89 049	1 " . . . = 1,52 $BaSO_4$		18 236
100 $BaSO_4$. . . =	65,7 BaO	81 764	1 CaO . . . = 1,78 $CaCO_3$		25 136
100 C =	0	—	1 K_2O . . . = 1,47 K_2CO_3		16 631
100 $CaCO_3$. . . =	56,0 CaO	74 861	1 " . . . = 2,15 KNO_3		33 153
100 CaF_2 ¹⁾ . . . =	{ 71,8 CaO —38,6 SiO_2 ¹⁾	85 583 58 664	1 " . . . = 1,85 K_2SO_4		26 694
100 K_2CO_3 . . . =	68,2 K_2O	83 369	1 MgO . . . = 2,09 $MgCO_3$		32 019
100 KNO_3 . . . =	46,6 K_2O	66 847	1 Na_2O . . . = 6 11 $Na_2B_4O_7$ +		78 631
100 K_2SO_4 . . . =	54,1 K_2O	73 306	1 " . . . = 1,71 Na_2CO_3		23 263
100 $MgCO_3$. . . =	47,8 MgO	67 981	1 " . . . = 2,74 $NaNO_3$		43 767
100 $NaCl$ =	0	—	1 " . . . = 2,29 Na_2SO_4		35 969
100 Na_2CO_3 . . . =	58,5 Na_2O	76 737	1 PbO . . . = 1 PbO		—
100 $NaNO_3$. . . =	36,5 Na_2O	56 233	1 " . . . = 1,02 Pb_3O_4		01 027
100 Na_2SO_4 . . . =	43,7 Na_2O	64 031	1 " . . . = 1,07 PbO_2		03 011
100 PbO =	100 PbO	—	1 ZnO . . . = 1 ZnO		00 000
100 Pb_3O_4 . . . =	97,7 PbO	98 973			
100 PbO_2 =	93,3 PbO	96 989			
100 ZnO =	100 ZnO	—			

¹⁾ 1 в. ч. CaF_2 вызывает улетучивание 0,386 в. ч. SiO_2 .

ГЛАВА 3.

Плавка, осветление и отжиг.

Д-р Г. Кеппелер (Gustav Keppeler).

В предыдущих главах говорилось о свойствах готового стекла и о сырых материалах. В дальнейшем следует описание отдельных процессов стеклования. При этом надлежит остановиться на тех теоретических вопросах, которые не могли быть затронуты в предыдущем изложении и которые играют роль как в образовании из шихты стекла, так и в изготовлении из последнего изделия.

I. Явления при сплавлении сырых материалов.

а) **Теория.** Шихта представляет собой грубую механическую смесь сырых материалов, не обнаруживающих при низких температурах каких-либо признаков взаимодействия. Под влиянием жара стеклоплавильной печи происходит плавление составных частей шихты, сопровождаемое химическими реакциями между ними, равно как и плавление образовавшихся таким путем новых соединений.

Согласно старых воззрений этот ряд связанных друг с другом процессов начинается с плавления легкоплавких соединений. Новейшими исследованиями этот взгляд, однако, не подтверждается. Явления диффузии в твердых телах ¹⁾ указывают на то, что в таких телах при их соприкосновении должно обнаруживаться взаимное проникновение, благодаря чему создается возможность химического взаимодействия между ними ниже температуры плавления отдельных составных частей смеси. По мере повышения температуры возрастает интенсивность тепловых колебаний молекул, вследствие чего на границе соприкосновения двух тел молекулы одного могут попадать в сферу колебаний второго. Согласно Линдемманна (Lindemann) ²⁾ относительно температуры плавления химически чистых тел амплитуда колебаний молекул около среднего положения в точке плавления становится равной расстоянию между молекулами в пространственной решетке; этим обуславливается простирающееся на все тело кристалла длительное перемещение молекул и в связи с этим их свободноподвижность, т. е. жидкое состояние вещества. Под таким углом зрения

¹⁾ См. гл. I, стр. 10.

²⁾ Phys. Zeitschr. 11, 609 (1910 г.)--Diss. Berlin, 1911 г.

уже при сравнительно низких температурах следует ожидать химических реакций между соприкасающимися составными частями шихты.

Что такие реакции между главными компонентами смеси действительно совершаются — доказал Кобб (Cobb)¹⁾ в своей обширной работе, где предусмотрены все возможные реакции. Им найдено, что эти взаимодействия происходят при температурах, указанных в следующей таблице:

Таблица 59.
Начало реакций.
(по Коббу).

Реакция	Заметное начало при t°	Начинает протекать интенсивно при t°
$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2 + \text{CO}_2$	680 — 690°	?
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$	800°	900°
$\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$	800°	1100 — 1250°
$2 \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$	1200 — 1220°	1330 — 1450°
$2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{SiO}_2 = 2 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$	1120 — 1130°	около 1200°

Действием на продукты реакций соляной кислотой он доказал, что нагревая, например, смесь CaCO_3 и SiO_2 в течение часа до 1100°, можно перевести в раствор до 5,8% SiO_2 ; до 1200° — 14,4%. Образование силиката этим доказано, хотя масса не спеклась, а осталась рыхлой. Следовательно, твердые вещества реагировали, образовав CaSiO_3 . Этот факт особенно поразителен ввиду того, что температура плавления CaO равна 2800°, $\text{SiO}_2 = 1700^\circ$, эвтектики: — CaSiO_3 и $\text{SiO}_2 = 1426^\circ$, эвтектики: — CaSiO_3 и $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 = 1440^\circ$. Эти результаты получены путем продолжительного нагрева до определенной температуры. Гедваль (Hedval)²⁾ исследовал смеси из CaO , SrO , Na_2O и SiO_2 и нашел, что при употреблении кремнезема, полученного осаждением, реакция становится заметной после пятиминутного нагрева до 1100°. Остальные модификации кремнезема, в особенности кварц, при названной температуре реагируют чрезвычайно медленно. Только при 1400° реакция с кварцем протекает с достаточной для измерения скоростью. Таманн и Папе (Tammann и Pape)³⁾ быстрым нагревом смеси, начиная от 650°C, доказали существование реакции между твердыми телами для системы каолин — CaO .

Излагая результаты этих опытов, мы предпочтительно выбрали реакции между тугоплавкими компонентами с целью доказать возможность взаимного действия без предварительного плавления реагирующих веществ. Плавление, разумеется, происходит лишь только достигаются соответствующие температуры плавления тех или иных существующих в смеси исходных тел, или продуктов реакции. Здесь огромную роль играют эвтектики⁴⁾, образующиеся в местах соприкосновения компонентов. Эвтектики плавятся подобно химическим соединениям, о чем,

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 69, 250, 335, 399, 608, 799 (1910 г.) — Ref. Sprechsaal.

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 98, 57 (1916 г.).

³⁾ Там же 127, 43 (1923 г.).

⁴⁾ См. главу I, ст. 13.

между прочим, свидетельствует упомянутая работа Г е д в а л я. При быстром повышении температуры смеси в кривых нагрева, изображающих рост температуры в зависимости от времени, встречаются отдельные точки и даже целые отрезки, соответствующие постоянной температуре: на этих участках кривой, относящихся к той, или иной эвтектике, вся сообщаемая системе теплота тратится на плавление этой эвтектики. Возникшие, таким образом сплавы, содержащие еще нерасплавленные и неизменившиеся составные части шихты, по мере возрастания температуры, постепенно образуют общий раствор.

При более детальном изучении вопроса следует иметь в виду, что шихты в первоначальном своем состоянии состоят, кроме кремнезема и иногда естественных силикатов, главным образом, из углекислых солей натрия, калия и кальция, а также сернонатриевой соли. Углекислые же соли, как известно, с повышением температуры обнаруживают стремление к распаду на окись металла и углекислый газ (см. стр. 230 и 240). Это стремление находит свое количественное выражение в различной, при разных температурах, упругости диссоциации.

Мы видели выше, что углекальциева соль ¹⁾, проявляющая возрастающую склонность к выделению CO_2 в свободной от этого газа атмосфере уже, начиная от 500° , распадается только при 750° в присутствии дымовых газов, содержащих 13% CO_2 . При 910° упругость диссоциации достигает 1 атмосферы. В этом состоянии CaCO_3 напоминает кипящую воду. В открытом пространстве при достаточно продолжительном нагреве она целиком распадается на CaO и CO_2 .

В главе о сырых материалах ²⁾ даны также соответствующие упругости для разложения $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Они много ниже, чем для CaCO_3 при одинаковых температурах.

В плавящейся шихте упругости диссоциации углекислых соединений претерпевают изменения: с одной стороны они уменьшаются под влиянием процессов взаимного растворения, с другой—увеличиваются от присутствия кремнезема. Следовательно, как распаду углекислых соединений, так и реакции между последними и SiO_2 соответствует определенная упругость выделяющейся CO_2 . Так, например, реакция: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ при определенной концентрации масс реагирующих веществ и продуктов реакции — K_2CO_3 , SiO_2 и K_2SiO_3 — приводит при определенной температуре к определенному давлению CO_2 в окружающем пространстве. Пока это давление существует над сплавом, не уменьшаясь, дальнейшее воздействие SiO_2 на K_2CO_3 в смысле отщепления CO_2 невозможно. Ниггли ³⁾ в пространной работе подверг изучению устанавливающиеся при подобных реакциях равновесия; все измерения производились им при давлении $\text{CO}_2 = 1$ атмосфере. При таких условиях он, например, для смеси поташа и кремнезема в отношении $\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 1$ нашел в сплаве:

при 898°	молекулярных	$\frac{\%}{\%}$	43,2 K_2O ;	43,0 SiO_2 ;	13,8 CO_2
„ 956°	„	$\frac{\%}{\%}$	44,1 K_2O ;	44,0 SiO_2 ;	11,9 CO_2

¹⁾ См. стр. 240.

²⁾ См. стр. 230.

³⁾ Zeitschrift f. anorg. Chemie. 84, 229 (1914 г.); 98, 241, (1916 г.).

Если в окружающем такой сплав пространстве давление $\text{CO}_2 = 1$ атмосфере, то при указанных температурных условиях всегда должна оставаться в сплаве CO_2 в количестве тем большем, чем больше отношение грам. мол. $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ и, наоборот, с возрастанием в сплаве концентрации SiO_2 , CO_2 все больше отщепляется, пока, наконец, при отношении $\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = \frac{1}{2}$, весь углекислый газ не улетучится.

Для системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{SiO}_2$ при 1000° и молекулярной концентрации $1 \text{ Na}_2\text{O}:0,495 \text{ SiO}_2$ сплав содержит 18,3 молекулярных процента CO_2 под давлением в 1 атм. При отношении $1 \text{ Na}_2\text{O}:1 \text{ SiO}_2$ сплав вовсе не содержит больше CO_2 . В случае лития, сплав, целиком отдающий в струе CO_2 при 1000° всю двуокись углерода, должен содержать $2 \text{ Li}_2\text{O}:1 \text{ SiO}_2$. Следовательно, можно считать установленным, что смеси $1 \text{ K}_2\text{CO}_3:2 \text{ SiO}_2$, $1 \text{ Na}_2\text{CO}_3:1 \text{ SiO}_2$ и $2 \text{ Li}_2\text{CO}_3:1 \text{ SiO}_2$ при 1000° до конца реакции обладают упругостью CO_2 , большей одной атмосферы, так что практически должны давать свободные от CO_2 сплавы. Относительно тех сплавов, которые находятся в равновесии с обычными в стеклоплавильных печах парциальными давлениями CO_2 (от 10 до 18 объемных процентов), более новых исследований не имеется¹⁾.

В упомянутой работе Ниггли затронут еще ряд других интересных для стеклоделия вопросов: рассматривается, например, система $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$, играющая важную роль в каждой натрово-известковой шихте. Подтвердилось предположение о существовании двойной углекислой соли кальция и натрия: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, плавящейся при 813° и образующей с содой эвтектический сплав с точкой плавления $= 780^\circ$. В расплавленном виде названная двойная соль растворяет Na_2CO_3 и CaCO_3 . Из этих растворов выделяются CO_2 и одновременно кристаллы CaO , причем из соды и известки бурно выделяется CO_2 в струе углекислого газа при следующих температурах:

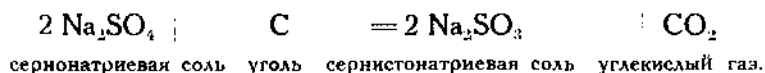
39 мол. % CaCO_3 при 970° ; 47 мол. % CaCO_3 при $958-968^\circ$.

При 75 мол. % CaCO_3 (эта концентрация превосходит растворимость CaCO_3 в Na_2CO_3 , и часть CaCO_3 находится в нерастворенном виде), образование CaO происходит при $880-911^\circ$, т. е. при тех температурах, при которых упругость диссоциации чистого CaCO_3 равна 1 атмосфере.

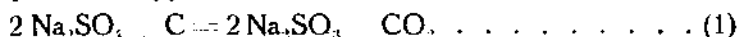
Существенным для изучения процесса варки стекла являются обращающие на себя внимание низкие температуры, при которых смеси Na_2CO_3 и CaCO_3 превращаются в легкоподвижные сплавы, а также выделение из таких сплавов CO_2 с образованием CaO и с упругостью диссоциации, немногим уступающей таковой для чистого CaCO_3 . Кристаллизующаяся из сплава CaO весьма активна и энергично реагирует с SiO_2 , образуя силикаты CaSiO_3 и Ca_2SiO_4 . Если вспомним, что согласно указаниям Гедваля (см. выше), действие на кварц происходит сравнительно медленно, то станет понятным, что легкоплавкие бедные кремнеземом сплавы, ранее других образующиеся в содово-известковых или поташно-известковых шихтах, легко могут просачиваться через смесь, оставляя более богатые кремнеземом остатки шихты, которые затем уже медленно растворяются.

¹⁾ Сообщенные в первом издании настоящего труда (стр. 213) данные Вильторфа (Wiltorf) весьма неточны, вследствие несоблюдения указанных температурных условий.

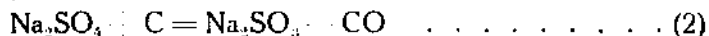
Менее изучены реакции с сернокислыми солями, но и здесь упругость выделения из них SO_3 играет существенную роль. Эта упругость при рассматриваемых температурах, повидимому, невелика; данное обстоятельство и заставляет прибегать к помощи восстановительного действия угля ($4-7\%$ от веса шихты), превращающего сернокислые соединения в сернисто-кислые:



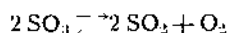
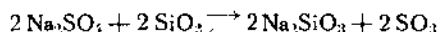
При одинаковых температурах упругость диссоциации сернисто-кислой соли больше, чем сернокислой, благодаря чему ускоряется взаимодействие с кремнеземом ¹⁾. Выделяющийся из шихты CO_2 механически увлекает с собой летучие продукты реакции, поддерживая низкую упругость SO_3 над Na_2SO_4 и способствуя, таким образом, дальнейшему разложению последнего. В какой степени восстановители способствуют разложению сульфата, свидетельствует вышеназванная работа Кобба: В то время как чистый сульфат разлагается около 1200° , а в присутствии SiO_2 заметное разложение начинается при 1120° , Кобб, нагревая чистый сульфат в струе сухого водорода, наблюдал уже при $530^\circ-540^\circ$ заметное выделение H_2S , усилившееся с повышением температуры; при 900° это выделение становилось довольно энергичным. Еще одно обстоятельство на практике способствует разложению сульфата. Углекислые соли шихты, особенно CaCO_3 , при температуре печи разлагаются, как мы видели, сильным выделением CO_2 ; последний увлекает с собой SO_3 , понижая, таким образом, его концентрацию и тем вызывая дальнейшее разложение сульфата. Это вполне согласуется с мнением стекловаров, что провар сульфатной шихты совершается легче с углекальциевой солью, чем с жженой известью. Количество угля ²⁾, которое следует прибавить к шихте, не соответствует точно уравнению



но ближе к нему, чем к уравнению:



¹⁾ Более правильное объяснение заключается в следующем: выделяющийся из сульфата SO_3 распадается на SO_2 и O_2 , реакцию следует, следовательно, изображать таким образом:



Углерод соединяется с кислородом, образуя CO_2 и CO , благодаря этому происходит дальнейшее разложение SO_3 . Необходимо также принять во внимание превращение сернисто-кисл. соли в сернокисл. и сернистый Na: $4 \text{Na}_2\text{SO}_3 = 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ (Keppeler Chem. Ind. 1905 г.). Этим объясняется присутствие Na_2S в начальных стадиях разложения шихты в зонах, где расплавленное стекло соприкасается с нетронутой еще шихтой; при высокой температуре Na_2S , однако, изменяется по реакции: $3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S} + 4 \text{SiO}_2 = 4 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4 \text{SO}_2$ (см. нижеупомянутую работу О. Шотта).

²⁾ Франц Беккер (герм. пат. 138630) рекомендует графит в качестве восстановителя. Для лучшего перемешивания с шихтой Гарш и К^о (Дрезден) (Görsch und C^o) предлагают жидкие или легкоплавкие восстановители (смола, пек, минеральные масла и пр.) (герм. пат.).

По первому уравнению требуется $\frac{12 \times 100}{2 \times 142,2} = 4,22$ кг. ¹⁾ углерода на 100 кг. сульфата, по второму—8,44% от веса сульфата. О. Шотт ²⁾ собрал выделяющиеся при плавлении сульфатной шихты газы и нашел в них только SO₂ и CO₂. Шейер-Кестнер (Scheurer-Kestner) ³⁾ нашел еще CO; содержание CO варьировало в зависимости от количества прибавленного угля:

Na ₂ SO ₄ . . .	50	50	50
C	4,5	6	8
SiO ₂	50	50	50,

в газах содержалось:

85,5% CO ₂	79,1% CO ₂	73% CO ₂
14,5% CO	20,9% CO	27% CO

С увеличением угля содержание CO возрастает. Ввиду того, что при 9% C от веса сульфата (количество, никогда не употребляемое на практике), количество CO составляет 14,5% при 85,5% CO₂, можно данные Шотта, относительно выделения сульфатной шихтой CO₂ считать в общем верными.

Практикуемое прибавление угля до 5—7% от веса сульфата вместо 4,22% находит свое объяснение во-первых в том, что уголь не является чистым углеродом, а во-вторых, что часть его сгорает, не успев вступить в реакцию.

Правильный отвес угля для сульфатной шихты весьма существен. Хотя сам по себе сульфат и обнаруживает некоторую тенденцию к разложению при температуре печи, но практически реакция без восстановителя неосуществима. В то время, как углекислые соединения способны без разложения растворяться в силикатах ⁴⁾ сернокислые соли этим свойством не обладают. Вследствие этого не разложившийся сульфат плавится изолированно, отделяясь от общей расплавленной массы; он плавает на поверхности стекла, как масло на воде, образуя „шелок“ (хальмоз, накипь). Подобно сернонатриевой соли действуют и другие трудно реагирующие с SiO₂ и плохо растворимые в стекле соли: K₂SO₄, CaSO₄ (гипс) и NaCl (поскольку последний не успев испариться). Вследствие этого, образование хальмоза возможно не только в сульфатных шихтах, но и во всех тех случаях, когда названные тела присутствуют в качестве примесей к материалам. Такого именно рода случаи доставляли стекловарам не мало затруднений в прежние времена, когда причины накипи и возможность ее устранения посредством угля еще не были известны. Стекловары прибегали к многократному вычерпыванию и выливаюнию стекла в воду, которая выщелачивала соли. Затем стекло снова переплавлялось и таким путем, в конце концов, очищалось. В наше время в подобных случаях дело сводится к определению содержания сульфата в исходных материалах и прибавлению соответствующего количества угля. В ничтожных количествах примеси сульфата разлагаются и без такого прибавления.

¹⁾ 12 = мол. вес C; 142,2—сульфата.

²⁾ Dinglers Journal 115, 529.

³⁾ Compt. Rend. 114, 117 и 296 (1892 г.)

⁴⁾ См. вышеупомянутые работы Шотта и Ниггли.

Химический состав „щелока“, как явствует из только что сказанного, весьма разнообразен и зависит от рода шихты и составляющих ее материалов. Жирардэн (Girardin) дает следующие анализы

Na_2SO_4	83,32	90,51	55,92
CaSO_4	10,35	6	25,11
NaCl	1,43	0,04	0,20
нерастворимый остаток . . .	3,25	3,35	17,77
влага	1,65	0,10	1,00

Как показывает анализ Виха (Wich), при сульфатных шихтах накипь особенно богата сернокислой щелочью, содержание коей превышает 96%.

Из сказанного ясно, насколько целесообразно предотвратить образование накипи ¹⁾. Если в начале плавки сульфат остался неразложившимся и в таком виде подвергся плавлению, то в дальнейшем его разложение чрезвычайно затруднено. До того отдельные крупинки представляли огромную поверхность для реакции с углем и, кроме того, даже в случае недостатка в последнем, выделяющиеся газы мало по малу увлекали с собой накопившуюся SO_3 . Но, когда сульфат сплавился не разлагаясь и образовал на поверхности покров, то только с этой поверхности он становится доступен для действия печных газов, которые, лишь с трудом и через большие промежутки времени, в состоянии увлекать с собой частицы SO_3 . В случае небольшой накипи можно прибегнуть к вторичному восстановлению или, как обычно говорят, к „выжиганию“ щелока. Для этого либо устанавливают в печи восстановительное пламя, либо посыпают накипь углем, или водят по ее поверхности деревянной чуркой и, таким образом, осуществляют тот процесс восстановления, который нормально должен был совершиться при плавке шихты.

При обильном „щелоке“ только что описанные средства мало помогают: в таком случае его приходится вычерпывать („фимовать“). При этой операции можно наблюдать коренное различие между стеклом и телами, обладающими резко выраженной способностью к кристаллизации. Стекло при соприкосновении с холодными телами реагирует вяло: вязкость его растет медленно и постепенно, пока, наконец, не переходит в твердое состояние. Хальмоз же, наоборот, от прикосновения с холодным железом, или содержащими влагу и, поэтому, легко отнимающими тепло телами, остывает мгновенно и при 880° кристаллизуется, выделяя тепло и увеличиваясь в объеме. Около 240° происходит упомянутое на стр. 225 превращение сернокислого натрия, сопровождающееся выделением почти двойного, сравнительно со скрытой теплотой плавления, количества тепла. Таким образом, при быстром охлаждении щелока выделяются огромные количества тепла, вызывающие мгновенное испарение воды, что, в свою очередь, сопровождается взрывами и разбрызгиванием стеклянной массы. Фимовать, поэтому, следует сухими подогретыми ложками.

¹⁾ Бок (Bock) (Гайя в Моравии) прибавляет излишек сернокислой щелочи с целью создать для последнего защитный покров против продуктов горения?! (Герм. пат. 157135 от 18 сент. 1902 г.).

Часто возникает вопрос о количестве сернистого ангидрида (SO_2) в дымовых газах. Произведенный мною расчет ¹⁾ дает 0,4 объемных %. Вислиценус (Wislicenus) нашел 0,44, а по Маурау ²⁾ его—0,4%. Эти совпадающие результаты свидетельствуют о столь ничтожных количествах SO_2 , что об использовании дымовых газов для получения серной кислоты говорить не приходится. С другой стороны, как мы указывали выше, именно такое разбавление SO_2 обеспечивает достаточно быстрое удаление продуктов реакции и сплавление шихты. Попытки рентабельного получения серной кислоты путем повышения концентрации серного ангидрида в печных газах применением бисульфата и гипса вместо сульфата и углекальциевой соли ³⁾, как это было предложено в новейшее время, должно вредно отразиться на ходе варки и, поэтому, не заслуживает внимания. Более благоприятных перспектив в смысле улавливания серной кислоты можно ожидать от положительного результата производящихся в Америке опытов поглощения SO_2 из бедных им газовых смесей твердым гелем SiO_2 .

б) **Ход варки на практике.** При варке в горшках последние загружаются материалом не сразу, а в несколько приемов, так как объем рыхлой, заключающей воздух, шихты в $1\frac{1}{2}$ —2 раза больше объема получаемого из нее стекла. Плавка больших засыпок совершается слишком медленно; кроме того „состав“ во время плавки пенится, и, потому, во избежание выкипания массы через край, не следует чересчур наполнять горшок. Производить засыпку в совершенно пустой горшок не рекомендуется, так как это влечет за собой охлаждение его внутренних стенок, а отсюда их растрескивание, и загрязнение стекла частичками глины. Кроме того, свободные основания (углекислые соли натрия, кальция, — см. выше стр. 313), плавясь раньше других составных частей, слишком энергично разъедают стенки горшка. Поэтому, последний не вырабатывает до дна, а всегда остается некоторый слой стекла. Новые горшки сначала „выводятся“ до температуры печи, затем, после „вставки“ наполняются некоторым количеством стеклянного боя для глазурирования внутренних стенок и дна; последнее при этом покрывается слоем расплавленного стекла. Загруженная шихта не прогревается равномерно по всей массе. Порошкообразная, в крайнем случае в виде крупы, она заключает в себе много пустот и действует, поэтому, изолирующим образом, подобно песчаной изоляции стенок печи. В то время, как наружные слои постепенно нагреваются до температуры своего плавления, t° внутри массы вначале едва достигает нескольких сот градусов. В каждой точке шихты реакция между ее составными частями находится в теснейшей связи с температурой. Постепенный прогрев шихты совершается от наружных слоев к внутренним, и, поэтому, в каждый отдельный момент в ней существуют параллельно расположенные друг относительно друга слои, отличающиеся один от другого степенью нагрева, а, следовательно, и стадией плавления. При этом, по мере роста температуры, во всех слоях непрерывно происходят химические и физические изменения состояния „состава“ от грубо механической смеси до одно-

1) См. 1-ое изд. настоящего труда, стр. 218.

2) Der Wärmefluss in Glasschmelzöfen (München, Oldenburg 1923 г.), стр. 71.

3) Ker. Rundschau 1911 г., стр. 42—герм. патент 207761.

родного огненно-жидкого сплава. Время наступления этих изменений не одинаково в различных слоях: оно запаздывает во внутренних сравнительно с внешними. Процесс плавки, начинаясь в наружном слое, с течением времени, по мере прогрева шихты, захватывает все более и более глубоко лежащие слои.

Из вышеупомянутых нами экспериментальных работ, следует, что реакция начинается сразу же еще между твердыми составными частями шихты: образуются бедные кремнеземом легкоплавкие соединения, стекающие по поверхности кучи подобно тому, как вода стекает по поверхности тающего снега. В этом обстоятельстве кроется момент огромной опасности. Кварц, как известно, растворяется чрезвычайно медленно и, если из шихты „выплавливается“ часть щелочей и извести (происходит „потение“ шихты), то в оставшейся куче получается избыток кремнезема. Образуются обогащенные этим соединением участки шихты, которые растворяются чрезвычайно медленно. Песок, как материал сравнительно очень мелкий, растворяется довольно быстро, причем та часть его, которая не успевает раствориться, легко смывается вместе с каплями расплавленной массы вниз и смешивается с накапливающимся на дне сплавом. Крупный же кварц, напротив, труднее растворяется и дольше остается в нерасплавленной шихте. Описанное образование легкоплавких соединений делает излишним применение плавней. Старинный способ примешивания в качестве таковых поваренной соли должен быть предан забвению. Нет также надобности в плавиковом шпате, от неосторожного применения которого получается только вред. Часть кремнезема соединяется со фтором плавикового шпата в четырехфтористый кремний, который быстро улетучивается; помимо того в смесь также вводится дополнительное количество извести; таким образом, в результате получается слишком мягкая шихта ¹⁾. Напротив, прибавление стеклянного боя, шквары и, вообще, всякого рода стеклянных отбросов является могучим средством не только в смысле ускорения самой плавки, но и хорошим регулятором во время процесса последней. Быстрое размягчение стекла безусловно облегчает плавку. Расплавленное стекло растворяет и, таким образом, задерживает образующиеся вначале и склонные к стеканию сплавы, препятствуя тем их выделению из шихты и связанному с этим ее расслаиванию; это обстоятельство играет также роль и в смысле защиты горшков и ванн брусьев от разъедающего действия легкоплавких сплавов.

Стеклянный бой прибавляется в не слишком измельченном виде и не особенно тесно перемешивается с „материалом“; он, обычно, загружается попеременно с последним: совок материала—совок боя и т. д. Благодаря этому, „состав“ всегда окружен боем, оказывающим упомянутое благоприятное влияние на ход плавки (препятствует отслаиванию вначале бедных кремневой кислотой сплавов). Применение слишком мелкого боя и очень тесное перемешивание его с шихтой могут повлечь за собой затруднения, так как продолжительное нагревание до температур, лежащих ниже точки плавления, может привести к явлениям растрескивания (см. стр. 52). Зарухшее стекло растворяется лишь с большим трудом, и в результате может дать „камни“ в стекле.

¹⁾ См. первое издание, стр. 208/209.

Итак, плавка загруженного материала начинается с поверхности, распространяясь постепенно вглубь; в это же время нижележащие слои представляют из себя еще фритту, а ядро совершенно нетронутый рыхлый порошок. Из сплава выделяются пузыри углекислого газа. В нижележащих спекающихся и фриттующихся слоях также развиваются пары и газы, которые пробиваются через оплавленный поверхностный слой наружу.

Шихта в виде кучи плавает на поверхности расплавленного стекла, отчасти погружаясь в него. С течением времени эта куча тает и, наконец, совершенно исчезает. В образовавшемся огненно-жидком сплаве продолжают происходить реакции, в результате которых получается стекло.

Никогда не следует прибавлять новую порцию „состава“ раньше, чем не вполне расплавилась прежде загруженная, и не получился достаточно горячий, легко подвижной сплав! Каждая новая „засыпка“ поглощает из расплавленного стекла огромное количество тепла, и, потому, если не соблюсти указанных условий, сплав слишком охлаждается. Изолирующее действие шихты задерживает прогрев находящегося под ней стекла, и последнее в течение продолжительного времени, иногда несколько часов, остается при пониженной температуре; в результате может легко наступить зарухание, как это мы видели на стр. 52 и сл. То же самое происходит, если, не изменяя режима варки, плавить без прибавки боя такой „состав“, который, обычно, варился с значительной примесью такового: в данном случае шихта без боя отнимает у расплавленного стекла слишком много тепла.

Необходимой предпосылкой для нормального течения варки является достаточное измельчение и удовлетворительное перемешивание сырых материалов (см. стр. 280 и 296). Если сплошь, во всей массе шихты, все необходимые для стеклообразования сырые материалы находятся в требуемой пропорции, выплавка стекла не требует особенно большого времени. Напротив, когда материал перемешан неравномерно, когда та или иная его составная часть в одном месте находится в избытке, а в другом совершенно отсутствует, то для получения однородного сплава требуется значительно больше времени. Если, например, в каком-либо месте шихты накапливается кварц, хотя бы тонко измельченный, то здесь образуется очень вязкий, богатый кремнеземом, сплав, в котором плавает масса нерастворившихся кварцевых зерен. Такие места трудно растворимы в общей стекольной массе: они образуют либо „камень“, либо непрозрачные места. Следует помнить, что путем диффузии гомогенизация таких сплавов происходит чрезвычайно медленно (см. стр. 10). Правда, помимо диффузии, и в еще большей степени чем последняя, здесь играют роль конвекционные токи. Но более тяжелые части сплава (в общем богатые кремнеземом, а для свинцового стекла ¹⁾ — богатые свинцом) падают на дно и способствуют еще большему расслаиванию. С другой стороны возникают и восходящие токи, вызываемые поднимающимися вверх пузырьками газа и расположенными близ стенок

¹⁾ Fenner, Journ. Am. Cer. Soc. 2, 102 (1919 г.) — а также в нижепоименованной работе.

горшка более нагретыми слоями. Неоднократно высказывалась мысль, что равномерность сплава можно достигнуть посредством раннего механического перемешивания, однако практических попыток в этом направлении не было сделано. В настоящее время Морэю (Morey) ¹⁾ удалось ранним начатием перемешивания сократить варку оптического стекла с 48 часов до 18 часов (подробнее об этом см. т. II „Оптическое стекло“).

II. Осветление и студка.

Описанный процесс плавки еще не дает годного для разделки стекла. Хотя масса уже находится в расплавленном состоянии, хотя закончились реакции образования соответствующих соединений, и эти последние, в общем, уже образовали между собой раствор, но вязкость и неоднородность сплава еще чрезвычайно велики. Даже при высокой степени измельчения отдельных сырых материалов и идеальном перемешивании шихты структура последней сравнительно с молекулярным распределением веществ в растворе (см. глава I, стр. 8) является бесконечно грубой, и непосредственно полученный из шихты первоначальный сплав до известной степени еще отражает ее неоднородность. Устранить это в вязкой, мало подвижной жидкости весьма трудно. (См. „Диффузия“ гл. 1, стр. 10). Большая вязкость препятствует также быстрому выделению образующихся во время варки газов, вследствие чего вся масса усеяна пузырьками.

Чтобы все это уничтожить, стекло следует нагреть до более высокой температуры и тем понизить его вязкость (см. рис. 22, стр. 44). Это повышение температуры, отчасти, происходит автоматически вследствие окончания эндотермических реакций. В ваннах печах это, преимущественно, и происходит, в горшковых же поднятие температуры печи осуществляется еще и усилением пламени.

Достигаемая таким путем легкоподвижность сплава все же еще не достаточна для полного устранения указанных дефектов. Невозможно практически довести сплав до степени вязкости воды, к тому же последняя, как часто приходится наблюдать в газированных водах (содовая вода), способна долгое время удерживать в себе пузыри газа. При встряхивании посуды, или перемешивании жидкости немедленно начинается обильное выделение газа. К такому средству издавна прибегают стекловары; они вызывают усиленное образование газов на дне горшка и тем приводят его содержимое в сильное движение. Операция эта называется „бурлением“. Она достигается разными способами: один из них состоит в том, что на поверхность стекла бросают большие куски „мышьяка“, которые, благодаря своему значительному удельному весу (см. стр. 263) падают на дно и начинают быстро испаряться, вызывая обильное выделение из стекла газов. Другой способ приводит к тому же результату погружением в массу стекла насаженных на конце железного стержня хорошо очищенной картофелины или куска мокрого

¹⁾ Morey, там же 2, 146 (1919 г.) — Обе работы (1 и 2) изложены в реферате Endell's Deutsche Opt. Wochenschrift 1920 г.

дерева. Этой „бурлилкой“ водят по дну горшка и тем вызывают выделение водяных паров, что, в свою очередь, влечет за собой энергичное перемешивание стекла. С таким же успехом можно было бы для данной цели пользоваться сжатым кислородом или воздухом; но это, однако, сопряжено с техническими трудностями. Аналогично влияют некоторые вещества, не изменяющиеся при сравнительно низких температурах, но разлагающиеся с выделением газов при более высоких. Сюда же принадлежат прибавляемые в шихту селитра и мышьяк. Их действие, по Шотту¹⁾, проявляется только, как совокупное: в отдельности каждое из названных веществ не дает нужного эффекта. При более низкой температуре As_2O_3 окисляется селитрой в As_2O_5 ; последний остается в стекле, образуя соли мышьяковой кислоты; при повышении температуры мышьяковокислые соли отдают кислород, переходя в мышьяковистокислые. Поднимаясь вверх через стекольную массу, пузыри кислорода увлекают с собой другие мелкие пузыри и растворенные в стекле газы. Таким путем происходит очистка стекла от пузырей.

Это объяснение, разделяемое также Цшиммером, является наиболее правдоподобным. Наблюдаемые в отдельных случаях разногласия с фактами²⁾ находят свое объяснение в том, что данная Шоттом упрощенная схема, обычно, сопровождается побочными реакциями, (улетучивание аммиака, действие печных газов и содержащихся в шихте восстановителей, неполное разложение мышьяково-кислых солей). С достоверностью установлено, что открываемое в стекле количество мышьяка всегда меньше введенного в шихту и что в стекле мышьяк всегда встречается в обоих степенях окисления.

Достоинством внимания является сделанное Шпрингером наблюдение, что чисто-поташное стекло, трудно поддававшееся осветлению, очищалось весьма легко от небольшого прибавления сульфата или поваренной соли. Объяснение будет дано ниже.

Перемешивание жидкого сплава имеет целью не только удаление из него газов, но и приведение в однородное состояние. Для лучшего в этом отношении результата продолжают держать сплав некоторое время при высокой температуре в состоянии наименьшей вязкости, благодаря чему различия в составе все больше и больше исчезают.

Для оптического стекла такой способ недостаточен, так как на оптические свойства стекла весьма сильно влияют даже самые незначительные различия в составе. Незаметные при поверхностном исследовании невооруженным глазом эти различия легко обнаруживаются при оптическом испытании. В хорошо проваренном, на первый взгляд, стекле при таком испытании обнаруживается бесчисленное множество шлиров, т. е. полос и нитей, по своему составу и коэффициенту преломления отличных от окружающей массы. В оптическом стекле этот дефект устраняется продолжительным перемешиванием посредством погруженного в расплавленную массу глиняного цилиндра.

¹⁾ Zschimmer, Theorie d. Glasschmelzkunst II, 88.

²⁾ Scholes, Trans Am. Cer. Soc. 15, 585 (1913 г.), Gelstharpourn. [Ind. Eng. Chem. 4, 16 (1912 г.) Allen u. Zies. Journ. Am. Cer. Soc. 1. 787 (1918 г.)].

Проваренное до возможной степени чистоты стекло является слишком жидким для разделки. Его переводят в более вязкое состояние постепенным охлаждением. Эта операция называется „студкой“ или „отстаиванием“. Преимущественно применяется при варке в горшках *). Студка должна производиться, по возможности, равномерно, во избежание возникновения новой неоднородности. Так напр., если, имея в ванне над осветляющимся стеклом сильный жар, впуским для ускорения студки через рабочие окна много воздуха, мы этим вызовем слишком быстрое охлаждение поверхностного слоя стекла сравнительно с ниже расположенными. В результате получаются слои неодинаковой вязкости и вместе с этим свилеватое и волнистое стекло.

О том, что известно относительно вязкости готового к выработке стекла уже говорилось в гл. I, стр. 85 и др. местах.

Данное нами описание может вызвать представление об осветлении, как о простой и легкой технической операции. Это далеко не так. Очистить стекло от шлиров и, особенно, от пузырей не всегда легко удастся. В особенности замечательным является тот факт, что в чисто проваренном, практически свободном от пузырей, стекле снова появляются пузыри при студке, а также перемешивании, (особенно, если перемешивание продолжается ниже известных температур). Благодаря этому, чрезвычайно затрудняется получение свободного от пороков стекла. До настоящего времени не существует удовлетворительного объяснения указанного явления, и нельзя, потому, с полной уверенностью рекомендовать средство для его устранения. Сложность этой проблемы преимущественно состоит в том, что то или иное объяснение, удовлетворительно разрешающее вопросы осветления в одной его части, сплошь и рядом противоречит наблюдениям в других частях. Чрезвычайно трудно, поэтому, объединить все наблюдаемые на практике явления под одним общим углом зрения. В то же время, однако, правильное решение этой задачи сильно подвинулось бы вперед, если бы удалось найти объединяющее частичные явления объяснение. Это заставляет меня попытаться дать такое объяснение, рискуя высказать положения, которые в будущем могут быть опровергнуты.

Достоверно известно, что газы заключаются даже в готовых, свободных от пузырей, стеклянных изделиях. Уошбэрн, Футит и Бэнтинг (Washburn, Footit, Bunting) подвергли точному исследованию газы из трех сортов стекла, нагревая его пробы в вакууме до прекращения выделения газа. Результаты этих опытов приведены в следующей таблице.

Таблица 60.
Выделение газа из готового стекла.
(по Уошбэрну, Футиту и Бэнтингу).

Род стекла.	Объемных % к. с. газа на 100 куб. см. стекла.				Весовых % граммов газа на 100 граммов стекла.			
	O ₂	CO ₂	N ₂	Всего	O ₂	CO ₂	N ₂	Всего
Барит-флинт проба 1	83	27	—	110	0,035	0,011	—	0,046
То же проба 2	36	12	—	48	0,015	0,0045	—	0,020
Легкий флинт	45	10	3	18	0,0045	0,014	0,0025	0,021
Боросиликат (пирекс, Pyrex)	6	5	6	17	0,0036	0,0035	0,0031	0,010

*) Также в периодических ваннах. Ред. перев.

Газы, следовательно, заключены в стекле, хотя в ничтожных весовых количествах, но в заметных объемах. 18—110 см³ газа, заключенные в 100 см³ стекла, могут густо усеять этот объем стекла пузырями.

Возникает вопрос: в каком виде газ содержится в стекле? Возможны два случая: либо газ растворен в стекле подобно тому, как кислород или азот растворяются в воде, или же налицо химические соединения вроде углекислых соединений. В действительности, вероятно, имеет место то и другое. Лично я допускаю преобладание химических соединений. Такой взгляд находится в противоречии с воззрениями Кобба (см. стр. 311) и, особенно, Ниггли (см. стр. 312). Из работ последнего над изучением соответствующих равновесных систем следует, что при тех высоких температурах, которые существуют во время очистки стекла, углекислые соли нацело должны разложиться, в особенности, если принять во внимание высокое содержание в стеклах кремнезема; кроме того, ввиду ничтожного парциального давления СО₂ в печных газах, вся заключенная в стекле двуокись углерода должна выделиться. Даже при более низких температурах не должно оставаться в стекле СО₂. Однако, кроме условий равновесия решающим моментом является еще скорость реакции, та скорость, с которой система приходит в соответствующее данным условиям состояние равновесия. Для технических процессов наиболее важным является именно этот вопрос.

Опыт показывает, что в стекольных сплавах реакции протекают чрезвычайно медленно даже в тех стадиях, когда концентрации масс реагирующих тел еще велики. Измерения Уошберна и его учеников показывают, что концентрации заключенных в стекле газов весьма низки и, следовательно, реакция их отщепления должна протекать весьма медленно. Таким образом, удаление последних следов газов из стекла может осуществиться лишь в течение многих часов. Допустим, что в результате хорошего провара при высокой температуре, а также соответствующего бурления и перемешивания нам удалось совершенно освободиться от пузырей. При достаточно быстрой студке стекла установившееся в нем равновесие не успеет измениться, и в результате стекло останется свободным от пузырей. В действительности это, однако, невозможно. Студка продолжается довольно долго. Прекращается пуск газа, открываются рабочие окна, и на горшки устремляется поток холодного воздуха. Охлаждение стекла начинается с поверхности; нижние слои еще долго остаются более горячими; в них, хотя и с некоторым запозданием, продолжают сопровождаться выделением газа реакции диссоциации; вследствие малых концентраций процесс не может стать явным; надо себе только представить, какое огромное количество молекул газа должно собраться для того, чтобы образовать один пузырек, и сколько времени требуется, чтобы это осуществилось путем диффузии в вязком сплаве. Гораздо чаще и легче отдельные молекулы могут собираться в пузырьки при наличии в сплаве токов и движения; практика давно оценила значение этого явления для осветления. Но в то же время этим же путем могут быть созданы условия для образования новых пузырей, так как такие токи увеличивают, согласно только что сказанного, возможность встреч между молекулами газа и, следовательно, благоприятствуют их соединению в более крупные новые пузыри. Неравномерное охлаждение сплава при студке вызывает в нем образование токов: более холодные поверхностные слои и те, что расположены у стенок, опускаются вниз, а на их место поднимаются более горячие внутренние слои. Механическое перемешивание производит такой же эффект: оно усиливает образование пузырей из выделяющихся остатков газов. В таких случаях говорят

о „заносе“ пузырей в стекло, что, конечно, неверно. Таким образом, на основании приведенных объяснений причину вторичного образования пузырей следует искать не в студке, как таковой, а, главным образом, в ее продолжительности. Это обстоятельство разъясняет противоречие, состоящее в том, что, как раз, при пониженной температуре, когда растворимость газов увеличивается, и их химич. соединения становятся более прочными, начинается выделение этих газов, иначе говоря, появляются пузыри. Если наша точка зрения верна, удаление вторичных пузырей сводится к усовершенствованию методов провара. Вышеупомянутые опыты Уолшбарна являются, ведь, в сущности ничем иным, как повторным осветлением с применением вакуума. Цшиммер¹⁾ сделал интересное наблюдение, состоящее в том, что образование вторичных пузырей становится невозможным, если на поверхность производить значительное (до 300 атм.) давление. Для практики такой способ, разумеется, слишком дорог.

По таким же соображениям отпадает вопрос о применении вакуума. Остаются известные дотоле средства, которые, однако, необходимо изучить полнее. Из изложенного вытекает, что особенно благоприятные результаты должны получаться от умелого и своевременного перемешивания сплава; это подтверждается практикой бурления и совместного применения селитры и мышьяка. Относительно этих средств следует иметь в виду еще следующее: простой лабораторный способ получения свободной от CO_2 воды заключается в продувании через нее воздуха, не содержащего CO_2 . К каждому проходящему через воду пузырьку воздуха пристают молекулы CO_2 и, таким образом, увлекаются из воды. Этот способ дает лучшие результаты, чем кипячение. Аналогичное действие производят при бурлении водяные пары, а также выделяющийся при разложении селитры кислород. Потому, средства эти являются самыми действительными.

Выше мы скользь коснулись упоминаемого Шпрингером действия сульфата и поваренной соли. Действие это объясняется следующим образом: названные тела, как трудно растворимые, распределены в вязком неоднородном сплаве в виде капель, нитей, клубков и т. п. С повышением температуры и уменьшением вязкости они поднимаются к поверхности и, приводя в движение массу стекла, содействуют слиянию выделяющихся пузырей и их удалению из сплава. В то же время эти, как бы, инородные тела растворяют остатки углекислых солей, которые могли бы явиться источником вторичных пузырей, и увлекают их с собой на поверхность стекла в хальмоз. Эффект аналогичен тому, который наблюдается при очистке встряхиванием двух жидкостей, например, нитробензола и воды, в делительной воронке, или при очистке масел глиной, с последующим отстаиванием. Встарину накипь считали именно той средой, которая вбирает в себя все загрязнения из стекла. Попутно следует упомянуть еще об одном действии этих тел.

Ничтожная концентрация оставшихся в стекле и способных выделять газы соединений, равно как незначительная скорость выделения этих газов, имеет своим последствием очень медленное образование видимых пузырей из газовых молекул. Перед нами, следовательно, пример так называемой дисперсной системы. Эти вязкие, заключающие микроскопические пузырьки, сплавы подобно эмульсиям (две несмешивающиеся жидкости, находящиеся в состоянии мельчайшего распределения друг в друге) и суспензиям (твердое тело мельчайшим образом распределенное

¹⁾ Theorie d. Glasschmelzkunst II, 139; Герм. пат. 352732 от 8-го дек. 1914 г.

в жидком) обнаруживают резко выраженные поверхности раздела. Подобно тому, как в некоторых суспензиях, вопреки различию в удельных весах, скорость оседания может быть весьма незначительной, в вязких сплавах скорость выделения газов, несмотря на сравнительно большую подъемную силу, тоже может быть ничтожной. В обоих случаях огромную роль играет величина частиц и поверхностное натяжение (см. стр. 82) Уошбэри wskoльзъ указывает на роль поверхностного натяжения при выделении из стекла газов. Подробнее он на данном вопросе не останавливается. Можно дать этому следующее объяснение: при встрече в жидкости двух пузырей слияние их в один больший произойдет тем легче, чем больше поверхностное натяжение. В силу поверхностного натяжения дисперсная фаза, в данном случае пузыри, стремится уменьшить свою поверхность, или, что то же самое для данной массы газа, уменьшить число пузырей. Увеличение размеров пузыря благоприятствует его подъему в жидкости. Поверхности раздела дисперсных фаз обнаруживают, кроме того, еще электрические заряды. Последние влияют на сближение частичек. На все эти свойства поверхностей раздела сильно влияет присутствие незначительных примесей. В качестве таковых в данном случае привлекают внимание хлорид натрия и сульфат¹⁾, а также мышьяковисто- и мышьяковокислые соли. При этом не следует забывать, что соли эти, образуя в стекле сильно разбавленные растворы, диссоциируют на свои ионы. Очищающее действие сульфата и мышьяка можно, следовательно, объяснить, как основанное на явлениях адсорбции, т. е. капиллярного химического взаимодействия. На этом основании можно ожидать, что от прибавления к сплаву незначительных количеств вещества произойдет изменение потенциалов и увеличение зарядов на поверхностях раздела, а это в свою очередь ускорит выделение газов. Более глубокое изучение процесса осветления и явления вторичных пузырей соприкасается таким образом с тем миром явлений, который Оствальд (Wo. Ostwald) называет „миром пренебрегаемых размеров“ (Welt der vernachlässigten Dimensionen).

Пороки, связанные с варкой стекла. Неудовлетворительный провар приводит к многочисленным порокам в стекле. Неполное удаление пузырей газов²⁾ дает так называемую „мошку“. В результате плохого перемешивания получается свиль, волна, полосатость, шпир. Неоднородность состава влечет за собой различие в коэффициентах преломления. Части стекла, неодинаково преломляющие свет, производят впечатление различных стекол; они кажутся волнистыми, или полосатыми, несмотря на одинаковую толщину стекла во всех его точках. Неоднородность состава может возникнуть в результате плохого перемешивания сплава или наличия в его отдельных частях различных температур и, наконец, от разбедания лодок, кранцов, окружки печи и стенок горшка. Нити в стекле получаются от падающих на поверхности стекла капель расплавленного колпачного прип. са; эти капли образуют со сплавом тугоплавкие частицы, которые с большим трудом смешиваются с остальной массой стекла и, потому, остаются на поверхности. Когда такая капля расплывается в массе, она также вызывает в стекле шпир и полосы.

¹⁾ На возможное влияние сульфата на поверхностное натяжение в стекле, сваренном на сульфатной шихте, и связанные с этим известные из практики удобства при выработке такого стекла указывалось нами на стр. 85, 86.

²⁾ Мошка может образоваться также в сильно щелочном стекле от паров щелочи. Свободная щелочь испаряется при сравнительно низкой температуре. В согласии с сказанным на стр. 125 всякое стекло в стадии провара может содержать свободную щелочь, тем более сильно щелочное. В последнем случае давление паров щелочи может вызвать образование пузырей.

„Камень“ в стекле бывает различного происхождения. Он может получиться как от зарухания стекла (стр. 50), так и от нерастворившихся в сплаве тел из шихты или из глины горшка или печи. Образованный отлупливанием частичек горшка или печи, т. е. состоящий из глинистого материала камень в шлифе показывает кольцо из стекла с большим коэффициентом преломления вокруг центрального ядра. Если имеем дело с кварцевым камнем, то необходимо различать, продолжительное ли время он находился в стекле при варке, или нет. В последнем случае резко выделяющееся ядро кварца окружено прозрачным стеклом совершенно другого состава с большим коэффициентом расширения. Это стекло при охлаждении сокращается в объеме сильнее, чем кварц. Кварцевое ядро¹⁾, следовательно, препятствует уменьшению объема окружающего его стекла; в последнем образуются—иногда лишь спустя продолжительное время—трещины в виде лучей, расположенные вокруг ядра. Если зерно кварца находилось в сплаве в течение всей варки, оно имеет вид более расплавленного вкрапления и бывает окружено сильно кремнеземистым участком, который является постепенным переходом к главной массе стекла и подчас бывает непрозрачным. В этом случае возникающие напряжения меньше, и трещин не образуется. Так как кварцевые зерна, попавшие в стекло в позднейшие периоды варки, могут происходить только от динасового колпака, то камни с лучеобразными трещинами в окружающем стекле, большей частью, нужно приписывать этой причине. При отсутствии трещин камень мог попасть либо из шихты, либо из плохих динасовых кирпичей над загрузочными отверстиями ванны. Если камень происходит из шихты, следует лучше просеивать сырые материалы и тщательнее перемешивать шихту.

III. Отжиг.

Плохой отжиг (закалка). Отжиг стекла преследует цель уничтожения натяжений, которые могут возникнуть в стеклянных предметах. Причина происхождения этих натяжений лежит в неравномерном охлаждении, испытываемом стеклом во время обработки. Условия охлаждения, напр., при отливке листа зеркального стекла, в начале совершенно другие, нежели в следующие моменты; там, где пластина прилегает к литейному столу, они иные, чем на верхней поверхности, которая соприкасается с воздухом. Горлышко бутылки охлаждается иначе, чем ее тело и т. д.

Свойства стекла зависят от способа охлаждения. Быстро остуженное стекло обладает иными свойствами, чем охлажденное медленно. Прежде полагали, что причины этих различий исключительно физического характера. Но уже в первом издании этой книги²⁾ было указано, что основания для этого могут лежать и в химическом различии. В новейшее время Эккерт (Eckert)³⁾ указал на возможность изменения внутренних связей между составными частями стекла в зависимости от температуры. При этом он опирается на авторов, наблюдавших некоторые особенности в ходе изменения различных

¹⁾ Часто он оказывается превратившимся в тридимит, см. микрофотографию такого кварцевого зерна из динасового камня. Глава I, стр. 24.

²⁾ Dralle. 1-ое издание, стр. 225 (1911 г.).

³⁾ Eckert. Jahrbuch d. Radioaktivität. 20, 266 (1923 г.).

свойств стекла в связи с изменением его температуры. Как уже упомянуто на стр. 128, мне вместе с Иппахом (Ippach) удалось показать, что остуженное сразу стекло выщелачивается сильнее, чем медленно и хорошо охлажденное *). Нет никакого сомнения, что разница в выщелачивании указывает на различие во внутреннем строении стекла. Этим, скорее качественным, результатом мы пока должны удовольствоваться. Во всяком случае, нет сомнения, что дальнейшее исследование в этой области даст важные разъяснения и для самой техники отжига.

Разница в свойствах отоженного и неотоженного стекла яснее всего сказывается на коэффициенте расширения, который, как оказывается, больше для стекла быстро охлажденного, нежели для медленно охлажденного. Пульфрих (Pulfrich) нашел у стеклянного бруска в 20 мм. диаметром, остывшего после вытягивания на воздухе, следующие коэффициенты расширения:

в середине	$3\alpha = 0,00002770$
15 мм. от середины	$3\alpha = 0,00003020$
на краю	$3\alpha = 0,00003275$

Эта разница подтверждалась еще тем, что торцевые поверхности бруска, бывшие вначале совершенно плоско отшлифованными, при 96° показали ясное искривление внутрь.

Подобные различия в свойствах однородных тел, обнаруживающиеся в разных слоях их, не замечаются у металлов при быстром охлаждении. Их появление в стекле зависит, главным образом, от слабой его теплопроводности, а также и от других его физических свойств (коэффициент расширения, упругость, теплоемкость, вязкость).

При быстром охлаждении куска металла, напр. меди, в нем в момент охлаждения могут появиться лишь незначительные различия в температуре, а потому и небольшие натяжения. При полном остывании, т. е. когда температура сравняется, выравниваются и натяжения. Равным образом и быстрое охлаждение из жидкого состояния не вносит заметного изменения, так как затвердевание совершается при определенной постоянной „точке затвердевания“. Если выливаем жидкую чистую медь в холодную форму, то охлаждение происходит ниже точки затвердевания, и переход в твердое состояние протекает постепенно снаружи внутрь. Вследствие сжатия металла при охлаждении (усадка) может случиться, что его не хватит для совершенного выполнения формы, отчего возможно образование внутри усадочной раковины. Однако затвердевшая часть, начиная от стенок до центра, обладает одинаковыми свойствами.

Совершенно иное происходит при быстром охлаждении стекла. Незначительная теплопроводность его ведет к тому, что наружная часть охлаждается гораздо скорее, чем внутренняя. Поверхностные слои куска стекла теряют, поэтому, свою подвижность и переходят в твердое состояние в то время, когда внутри еще имеется более высокая температура, а потому и больший

*) Это подтверждено и позднейшими опытами Г. Лёбера (H. Löber). См. его статью „Kühlung und Auslagewert chemischer Apparatgläser“ Sprechs. № 9 1928 г. стр. 160. Ред. перев.

объем, нежели тот, который соответствует обычной температуре. В начале охлаждения более остывшая наружная кора давит на ядро. При дальнейшем же охлаждении кора задерживает сжатие ядра, которое, поэтому, не может сжаться так сильно, как оно должно было бы, следуя ходу охлаждения. Оно остается растянутым, стремясь со своей стороны втянуть внутрь кору, которая, благодаря этому, оказывается сжатой. В результате мы получаем неравномерность свойств в быстроохлажденном куске стекла, зависящую от скорости, с которой охлаждение протекает внутри массы.

Это затруднение, вызванное весьма малой теплопроводностью и постепенным переходом из жидкого состояния в твердое, еще усиливается тем скачком, который обнаруживает термическое расширение стекла при высоких температурах.

При обсуждении этого явления (гл. I, стр. 167) уже были сделаны ссылки на наблюдения Питерса и Крэгга (Peters u. Cragoe), указавших, что при приближении к температурной области, где стекло заметно размягчается, происходит изменение коэффициента теплового расширения. То же самое вытекает из работ Питенполя¹⁾ и Лафона²⁾ (Pietenpol и Lafon). Опираясь на эти исследования и основываясь на собственных опытах, Шенборн³⁾ (Schönborn) подробно разъяснил значение упомянутых отклонений для появления и устранения натяжений, возникающих при охлаждении.

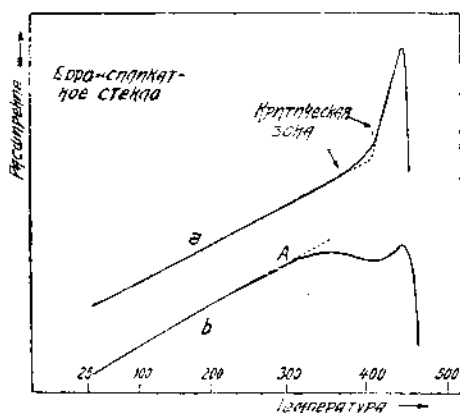


Рис. 93.

Для примера на рис. 93 приведена кривая *а*, изображающая расширение стержня из борного стекла, у которого, между прочим, указанное свойство выражено особенно ярко. Из кривой видно, что при температурах до 375 стержень с повышением температуры расширяется с почти постоянной скоростью, затем наступает нарастание расширения, усиливающееся до 420°, когда коэффициент расширения достигает своего максимума. Далее расширение идет опять прямолинейно. При дальнейшем повышении температуры выше 450°, стержень становится настолько мягким, что он начинает деформироваться,

укорачиваясь под влиянием силы тяжести. Поэтому, начиная с этой точки, кривая резко падает. Температурный интервал, в котором величина коэффициента расширения из малых значений, соответствующих низким температурам, быстро нарастает к высоким, называется „критической зоной“. При быстром прохождении этой зоны во время охлаждения в стекле образуются натяжения, тогда как при достаточно длительном пребывании

¹⁾ Phys. Rev. (2) 15, 520 (1920 г.).

²⁾ Compt. Rend. 175, 955 (1922 г.). — Ref. Keram. Rundschau 31, 230 (1923 г.).

³⁾ Keram. Rundschau 33, 17 (1925 г.).

стекла (при остывании) в границах этой температурной области, образовавшиеся натяжения исчезают.

При охлаждении толстостенного стеклянного предмета без особой предосторожности бывает так, что наружный слой уже миновал „критическую зону“ и затвердел, тогда как внутренняя часть пребывает еще при температуре выше этой зоны. При дальнейшем охлаждении наружная кора, в соответствии с малым коэффициентом расширения, сжимается лишь незначительно, ядро же еще только проходит область большого коэффициента расширения и сжимается сильнее. Вследствие этого, напряжения, возникновение которых было выше объяснено только разницей температур коры и ядра, благодаря прибавлению этого нового фактора, становятся еще значительнее.

Изучение расширения при более высоких температурах дает нам возможность заглянуть в состояние плохо охлажденного стекла. При постепенном повышении температуры стержень, обладающий вследствие плохого отжига (закалки) внутренними напряжениями, расширяется сперва равномерно (кривая *b* на рис. 93), но при приближении к критической зоне расширение становится слабее, прекращается и в пределах зоны уступает место сокращению. Имеющиеся в стержне напряжения проявляют свое действие и приводит брусок к такой длине, какую он должен был бы получить при этой же температуре в случае правильного охлаждения. При этом напряжения выравниваются и пропадают. Температура, при которой начинается уменьшение расширения (точка *A* на рис. 93) соответствует „началу исчезновения натяжений“. Другое определение будет еще рассмотрено ниже. Из сказанного видно, что определение коэффициента расширения при высоких температурах дает указания для практического ведения процесса охлаждения.

Важно еще и то, что быстрое охлаждение в пределах температур ниже „критической зоны“ не может вызвать остаточных натяжений. При не слишком быстром охлаждении, следовательно, при небольших градиентах температуры внутри стекла, наружные слои, стремясь стянуться под влиянием охлаждения, сжимают внутренние слои, а сами при этом растягиваются. Благодаря этому, в них возникают растягивающие усилия, тогда как во внутренних слоях появляются сжимающие. После того, как разница в температурах к концу охлаждения выравнивалась, исчезают и эти натяжения. Такие натяжения, в отличие от остаточных натяжений, носят лишь временный характер. С другой стороны, и эти временные натяжения при быстром охлаждении ниже „критической зоны“, особенно у стекол с большим коэффициентом расширения или с большой чувствительностью к тепловым воздействиям (см. гл. I, стр. 174), могут достигнуть такой величины, что стеклянный предмет может лопнуть, так как стекло обладает лишь слабой сопротивляемостью растягивающим усилиям, возникающим в наружных слоях (гл. I, стр. 157). И в этом отношении описанный здесь случай охлаждения отличается от охлаждения, которое начинается от более высоких температур. В последнем случае наружный слой находится под влиянием растягивающих усилий при таких температурах, когда он еще мягок и может деформироваться. При дальнейшем охлаждении, когда он затвердевает, начинает проявляться сильное сокращение

внутреннего слоя, благодаря чему, наружный слой стягивается и сжимается. Эти натяжения менее опасны в смысле растрескивания, так как стекло обладает большим сопротивлением на сжатие, нежели на растяжение.

Рассмотренные выше особенности в ходе термического расширения стекла не является единичным. Доказано, что и другие свойства обладают подобными-же особенностями, так, например, согласно Тулю и Эйхлину¹⁾ (Tool und Eichlin) теплоемкость претерпевает резкое изменение при той же температуре, при которой происходит изменение хода коэффициента расширения. Лешателье (Le Chatelier)²⁾ на основании исследований Уошборна и Шелтона (Washburn u. Shelton³⁾ и в особенности работ Инглиша (English)⁴⁾ доказал непостоянство и для вязкости, но температура, при которой происходит изменение в ходе кривой зависимости вязкости от температуры, отстоит на несколько сот градусов от температур, при которых имеют место изменения величины коэффициента расширения или теплоемкости. Во всяком случае, можно ожидать, что дальнейшее исследование в этой области принесет с собой важные разъяснения по вопросу о строении стекла. Относительно того, насколько не следует подобные явления понимать как указание на существование „точек превращения“, см. стр. 32—34. Это неправильное, принятое, главным образом, Лебедевым⁵⁾, представление отвергнуто уже Лафоном (Lafon) и Лешателье⁶⁾.

¹⁾ Journ. Am. Opt. Soc. 4, 340 (1920 г.); 8, 419 (1924 г.).

²⁾ Journ. Soc. Glass. Techn. 9, 12 (1925 г.).

³⁾ См. эту книгу, стр. 78.

⁴⁾ Journ. Soc. Glass. Techn. 8, 205 (1924 г.).

⁵⁾ Compt. Rend. 175, 955 (1922 г.).

⁶⁾ Этот вопрос следует считать, на самом деле, много сложнее, чем он здесь представлен. Находим потому целесообразным дать место отзыву, любезно предоставленному нам самим А. А. Лебедевым, редактором этого отдела.

„То объяснение, которое дано на стр. 32—34, является, несомненно, неприемлемым, так как против него говорит, во-первых, то, что скорость, с которой происходит изменение свойств стекла в критической области, слишком велика для того, чтобы ее можно было объяснить обратимой химической реакцией. В самом деле, весь процесс (при нагревании) может завершиться в течение нескольких минут, между тем как трудно допустить, чтобы в стекле при температуре 400—600° могли идти химические реакции с такой скоростью. Во-вторых, подобные же изменения свойств наблюдаются и у таких веществ, как сплавленный чистый борный ангидрид, где, вообще, трудно говорить о химических реакциях.

В более поздней статье Кепплера (Keramische Rund. 34, 425, 1926 г.) допускает возможность также и других объяснений и при этом справедливо замечает, что вопрос этот весьма сложен и в настоящее время нельзя дать на него удовлетворительный ответ. Однако, он и в этой статье настаивает на недопустимости применения терминов „превращение“ и „полиморфизм“ к стеклу.

Мне лично его доводы не кажутся очень убедительными. В самом деле, нет ничего невероятного в допущении, что те силы, молекулярно-атомного характера, которые играют такую выдающуюся роль в процессе кристаллизации, оказывают известное влияние и на характер взаимодействия, а также и на расположение атомов и молекул в стекле. В этом случае вполне естественно можно ожидать, что та удивительная, пока мало понятная, особенность механики междучастицных взаимодействий, которая проявляется во внезапном и резком изменении свойств при переходе через, так называемые, точки превращения у полиморфных тел (например, у кварца при 575°, может как-нибудь сказаться и в стекле, в состав которого входят молекулы вещества, обладающего этим свойством.

Можно привести ряд соображений (см., например, статьи: А. Лебедев, Труды Гос. Оптического Инст. № 10, 1921 г. и № 24, 1924 г., а также заметку того же автора в Glas-Industrie

Релаксация натяжений. Релаксация или выравнивание натяжений предполагает в стекле известную подвижность частиц, следовательно меньшую вязкость, чем в твердом состоянии. Определение величины вязкости (см. гл. 1, стр. 75) столь вязких тел сопряжено, однако, с большими затруднениями. Поэтому пользуются наблюдением исчезновения натяжений как вспомогательным средством для обнаружения момента появления и дальнейшего усиления подвижности. С возрастанием температуры вязкость уменьшается все быстрее и быстрее, а в соответствии с этим и натяжения выравниваются все скорее. Другими факторами, влияющими на величину и скорость изменения натяжений, является, с одной стороны, время, в течение которого происходит выравнивание, а с другой — величина натяжений в данный момент, обуславливающая скорость их выравнивания.

Мерилом для времени, необходимого для исчезновения натяжения, служит время „релаксации“, введенное Максвеллом (Maxwell) [„релаксация“ в буквальном смысле значит ослабление напряжения, расслабление, например, мышц], т. е. то время, в течение которого величина натяжения уменьшается до e — той части своего первоначального значения, где e есть основание натуральных логарифмов. При постоянной температуре уменьшение натяжения в единицу времени не будет, по видимому, пропорциональным величине натяжения, как полагал Максвелл. По новейшим исследованиям Адамса и Вильямсона (Adams u. Williamson)¹⁾ оно пропорционально квадрату величины натяжения.

Итак, при постоянной температуре и данном начальном значении, натяжений, скорость исчезновения их вначале гораздо быстрее, чем в дальнейшем, и особенно медленно происходит исчезновение последних остатков. Быстрота исчезновения натяжений, конечно, в весьма сильной степени зависит от вязкости, а, следовательно, и от температуры стекла. Так, Адамс и Вильямсон указывают следующие промежутки времени для практически достаточного выравнивания натяжений для боросиликаткрона:

Температура	454	475	503	526	549	575	599	Ц
Продолжительность выравнивания натяжений	30 дн.	7 дн.	1 д.	5 час.	1 ч.	10 мин.	2 м.	

Время релаксации для тех же температур изменяется от 2 часов до нескольких секунд. Сравнение между продолжительностью общего выравнивания и временем релаксации показывает, как сравнительно медленно протекает под конец процесс исчезновения натяжений.

Натяжения всегда оказывают одинаковые изменения в стекле, независимо от того, вызваны ли они плохим отжигом, или силами, приложенными снаружи

№ 1, 1927 г.), которые говорят в пользу того, что в стеклах, содержащих кремнезем, изменение свойств в критической области (лежащей обычно между 500° и 600°) и превращение в кварце при 575° имеют один и тот же корень и являются следствием одной и той же особенности в механике междучастицных сил в молекулах SiO₂.

Если же причины обоих явлений в основе своей одинаковы, то я не вижу серьезных оснований к тому, чтобы избегать применения одной и той же терминологии в обоих случаях". Ред. перев.

¹⁾ J. Franklin Inst. 190, стр. 597 и 835 (1920 г.).

стекла и вызывающими растяжение, сжатие, изгиб или кручение¹⁾. Такие воздействия ведут к тому, что стекло теряет свойство „изотропии“. Оно не обладает больше одинаковыми свойствами по всем направлениям и, кроме того, может обладать и разными свойствами в различных местах. Это обнаруживается лучше всего при наблюдении в поляризованном свете. Предмет, в котором имеются натяжения, обнаруживает двойное лучепреломление, причем давление вызывает в большинстве сортов стекла, за исключением флинтгов с очень большим содержанием свинца (Покельс — Roskels l. c.), отрицательное двойное преломление. Между скрещенными николями поле зрения при монохроматическом свете просветляется в отдельных местах, а при пользовании белым светом может появиться и цветная окраска, изменение которой от места к месту указывает на различие во внутреннем состоянии.

Если натяжения распределены закономерным образом, то и наблюдаемая между николями картина имеет довольно правильный вид. Так, концентрические кольца с темным крестом, получающиеся при рассматривании в проходящем свете между скрещенными николями плохо отожденного стержня (рис. 94), напоминают картину, получающуюся при рассматривании известкового шпата, кварца или других одноосных кристаллов в направлении параллельном оптической оси. (рис. 94). Чем больше в бруске натяжения, тем многочисленнее кольца и тем плотнее они прилегают друг к другу. Ясно, что это явление весьма ценно для изучения разбираемых вопросов, а также для контроля процесса отжига на практике.



Рис. 94.

Шотт (Schott)²⁾ первый воспользовался этим средством для целей отжига стекла. Он нагревал сильно закаленные цилиндры с полированными конечными поверхностями и рассматривал их между двумя скрещенными николями в направлении параллельном оси. Он считал число колец до и после выдерживания стекла при определенной температуре в течение 24 часов. Уменьшение числа колец указывало на начало размягчения стекла. Таким способом Шотт определил для некоторых стекол температуры начала исчезновения натяжений и нашел следующие числа:

Флинта 672	Крона 682	Крона 792	16 III	59 III
350—360	400—410	400—410	400—410	430—440

Подобным же образом поступал Грене (Grenet)³⁾. Он нагревал с определенной скоростью (температура повышалась на 100 в 10 мин.) закаленные стекла и наблюдал, при какой температуре исчезает двойное лучепреломление. Эту температуру он называет „температурой

¹⁾ Относительно оптических изменений, вызванных механическими воздействиями на стекло см. статью Roskels, Ann. d. Physik (4) 7, 745 (1902 г.), а также Adams u. Williamson l. c.

²⁾ Z. f. Instrum.-Kunde 11, 330 (1891 г.). Z. f. analyt. Chem. 31, 419 (1892 г.).

³⁾ Bull. Soc. d'encour. (V.) 3, 1507 (1898 г.).

отжига". Наблюдаемое при этом быстрое убывание натяжений требует, конечно, более высоких температур, нежели начало „исчезновения натяжений“ Шотта. Грене, кроме того, определяет температуру, до которой следует нагревать стекло для того, чтобы, начав с нее внезапное охлаждение, получить остаточные натяжения. Эта температура, названная им „температурой закалки“, ближе подходит к температуре „начала исчезновения натяжений“.

Мы приводим полученные Грене цифры для зеркального стекла из Сан-Гобена.

Молек. отношения.	Температура отжига.	Темп. закалки.
0,59 $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} : 4,13 \text{SiO}_2$	604°	524°

Практически охлаждение должно проводиться между „температурой отжига“ и „температурой закалки“ Грене.

Подобным же образом исследовали процесс охлаждения Инглиш (English) и Тэрнер (Turner)¹⁾. Они различают „верхний и нижний“ пределы температуры отжига.

Наконец, Тваймэн (Twyman)²⁾ „температурой отжига“ называет ту температуру, при которой 95% натяжений, имевшихся первоначально в стекле, исчезают в течение 3-х минут.

Шульц (Schulz)³⁾ построил особый аппарат, допускающий количественное измерение двойного лучепреломления, а, следовательно, и натяжений, и оказавший при дальнейших изучениях этого вопроса ценные услуги.

В обширном исследовании Цшиммера и Шульца⁴⁾ главным предметом опытов является определение „температур закалки“. Испытуемое стекло нагревается в электрической печи до определенных температур, при которых оно выдерживается до исчезновения натяжений. После этого его вынимают как можно быстрее охлаждают до 20° и затем определяют в нем натяжения аппаратом Шульца. Этот опыт был проведен с целым рядом исходных температур, и, таким образом, определялось полученное натяжение как функция от исходной температуры, от которой начиналось быстрое охлаждение. При этом оказалось, что при температуре ниже некоторого нижнего предела (а) практически не возникает остаточных натяжений (состояние твердоэластичное), затем, с возрастанием исходной температуры, появляются возрастающие по величине остаточные натяжения. Их нарастание идет по гиперболической кривой до тех пор, пока у некоторого верхнего предела (b) дальнейшее увеличение натяжения совсем прекращается. При этой температуре выравнивание натяжений происходит весьма быстро. Поэтому мы можем предел b приравнять к „температуре отжига“ Грене и температуре „исчезновения натяжений“ Вейдerta и Берндта (Weidert u. Berndt) (см. ниже). Интервал температур между a и b соответствует установленной при помощи коэффициента расширения „критической зоне“ (см. стр. 328).⁵⁾

Вейдерт и Берндт⁶⁾ поступают как раз обратно. Кусок стекла с сильными натяжениями медленно нагревается до определенной температуры, а затем еще медленнее охлаждается. До и после нагревания

¹⁾ J. Soc. Glass-Techn. 2, 90 (1918 г.).

²⁾ Там же 1, 70 (1917 г.).

³⁾ Physik. Zeitschr. 13, 1017 (1912 г.).

⁴⁾ Ann. d. Physik IV, 42, 345 (1913 г.)—см. также реферат этой работы у Eckert'a l с. стр. 251.

⁵⁾ Z. f. techn. Physik, 1, 51 (1920 г.).

⁶⁾ См. также статью E. Damour'a и A. Thuret'a в Comp. 185 (1927) 939: „Определ. t размягчения и t° „закалки“ продажного стекла. Ред. перев.

определяют величину натяжений при помощи аппарата Шульца. Получившееся после охлаждения „остаточное натяжение“ выражается в процентах начального, отмеченного до нагревания, и ставится в зависимость от достигнутой высшей температуры. Оказывается, что и в этом случае можно различать три температурных области. До известного низшего предела—соответствующего пределу a из опытов Цшиммера-Шульца—остаточное натяжение равно начальному; начиная отсюда, остаточное натяжение падает до некоторого минимума. Температура, где этот минимум достигается и при которой выравнивание натяжений происходит весьма быстро, называется „температурой исчезновения натяжений“. При дальнейшем нагревании не происходит никаких изменений, подобно температурам за пределом b в опытах Цшиммера-Шульца.

Методы Вейдerta и Берндта, а также Цшиммера и Шульца дают возможность определить основы процесса охлаждения. Равным образом можно при помощи коэффициента расширения по Шёнборну определить „критическую зону“ при высоких температурах (см. стр. 328).

Отжиг на практике. Все приведенные здесь в выдержках работы сходятся в том, что существуют две предельные, весьма важные для проведения процесса отжига, температуры.

1. Нижняя температура. Охлажденное до этой температуры без натяжений стекло не может больше приобрести остаточных натяжений; если же таковые уже имеются, то они в пределах практически применяемых промежутков времени не исчезают при температурах ниже указанного предела.

2. Верхняя температура—это та, при которой, натяжения мгновенно исчезают; при этом скорость их исчезновения при более низких температурах постоянно уменьшается до нижней температуры, при которой натяжения, вообще, не уничтожаются, и, наоборот, за пределами этой верхней температуры, в сторону высших температур, не замечается существенного дальнейшего повышения скорости исчезновения натяжений.

Между этими двумя предельными температурами и должен практически происходить отжиг. Если же при охлаждении стекла внутри этого интервала не будут уничтожены остаточные натяжения, то их нельзя будет уничтожить при более низких температурах.

Приведенные выше работы дают основы для проведения на практике процесса отжига. На первый взгляд могут привести читателя в некоторое смущение различие методов исследования, как равно различные обозначения у разных авторов. При более подробном, однако, рассмотрении, оказывается, что характер наблюдаемых при отдельных моментах состояний в общем согласуется. Это дает нам право сделать сводку главнейших температур, вытекающих из перечисленных выше работ.

Наблюдатель.	Нижняя граница исчезновения натяжений.	Максимум скорости исчезновения натяжений.
Шотт (Schott)	Температура начала исчезновения натяжений при нагревании в течение 24 часов.	
Грене (Grenet)	Температура закалки.	Температура отжига.

Наблюдатель	Нижняя граница исчезновения натяжений.	Максимум скорости исчезновения натяжений.
Цшиммер-Шульц (Zschimmer-Schulz)	Предел <i>a</i> (остаточные натяжения не возникают).	Предел <i>b</i> (возникают максимальные остаточные натяжения).
Вейдерт и Берндт (Weidert u. Berndt)	Температура отжига.	Температура исчезновения натяжений.
Питерс и Крего (Peters u. Cragoe) а также Шёнборн (Schönborn)	Начало критической зоны при расширении.	Конец критической зоны.
Инглиш и Тэрнер (Englisch u. Turner)	Нижняя температура отжига.	Верхняя температура отжига.
Твайман (Twyman)		Температура охлаждения.

При помощи этих методов ¹⁾ можно выработать пригодный для данных практических целей способ определения температуры и ее хода при отжиге. Там, где ставятся особо высокие требования в смысле полного отсутствия натяжений, придется пользоваться методом Цшиммера и Шульца или же способом ВейдERTA и Берндта. Где же эти требования не идут столь далеко, можно удовлетвориться определением натяжений по количеству колец, видимых в поляризованном свете, согласно методу Шотта. Но и в таком случае, кроме „начала исчезновения натяжений“, не мешало бы определить и температуру быстрого выравнивания натяжений.

В соответствии с предъявляемыми к отжигу требованиями можно различать два главных встречающихся на практике случая. В первом речь идет о вполне остывших стеклах, в коих имеются остаточные натяжения, от которых они должны быть совершенно освобождены. Такие стекла нагреваются до надлежащей температуры, а затем подвергаются постепенному охлаждению. На практике часто вместе с отжигом совмещают процесс молирования кусков стекла в плитки для оптических целей. При этом стекло нагревается до температур более высоких, чем температуры максимума исчезновения натяжений, именно вплоть до температуры размягчения (см. стр. 81), чтобы получить хорошее растекание стекла в форме. В соответствии с этим отжиг, как он проводился до сих пор, состоял в том, что температуру постепенно повышали до максимальной точки, которая лежит несколько выше температуры исчезновения натяжений, и затем вновь ее очень медленно понижали. Такого рода отжиг требует много времени и топлива. На основании новейших наблюдений, Адамс и Вильямсон (Adams u. Williamson) рекомендуют другой способ отжига: они повышают температуру весьма быстро, причем скорость нагревания берется настолько большой, чтобы только стекло не лопнуло. Они не доводят, однако, температуру до того предела, как раньше, а лишь до т. н. „температуры выравнивания“, которая лежит не выше середины указанного нами раньше промежутка предельных температур (еще лучше если она находится в нижней части этого предела), и держат температуру на этой высоте продол-

¹⁾ Eckert, Z. V. d. I. 67, 522 (1923 г.); — Schönborn, l. c.

жительное время, в течение которого натяжения уменьшаются до некоторой малой величины. Так как стекло находится у нижнего предела температуры, то охлаждение можно произвести тоже очень быстро. Благодаря этому, получается экономия времени и увеличение производства.

Во втором случае, который в широкой практике встречается чаще, предметы поступают в отжиг непосредственно после формовки. Они отчасти еще пластичны; охлаждение, притом неравномерное, коснулось лишь поверхности. Здесь задача состоит в том, чтобы в первую очередь устранить образовавшиеся, вследствие неравномерного охлаждения, натяжения и затем воспрепятствовать образованию новых натяжений при дальнейшем охлаждении. В данном случае также было бы желательно прибегнуть к поднятию температуры до возможно высокого предела, но здесь высота нагрева ограничивается опасностью перегрева, при котором могут искривиться изготовленные изделия. Это имеет особенное значение у толстостенных предметов, у которых поверхностный слой уже приобрел известную прочность во время разделки и остывания. В таких случаях внутренняя, неостывшая часть изделия обладает еще таким запасом тепла, которое в состоянии, при отсутствии излучения тепла с поверхности, довести названный слой до нового размягчения, и тогда может наступить опасность деформации предмета. Поэтому приходится останавливаться возможно дальше вниз от температуры размягчения (см. стр 81). И в этом случае тоже лучше всего держать изделия в течение продолжительного времени при умеренно высокой температуре, примерно около середины критической зоны, затем медленно приближаться к нижнему ее пределу, а потом уже сравнительно быстро охлаждать.

Камерная отжигательная печь представляет мало возможностей в смысле регулировки и поддержания определенного температурного режима при охлаждении. Здесь мы, в сущности, можем лишь задать начальную температуру, а затем уже вынуждены предоставить печь самой себе. Здесь бывает важно, чтобы возможно ближе приблизиться к верхнему пределу температуры охлаждения, как исходной.

В протяжных (туннельных) печах возможна лучшая приспособляемость к условиям отжига. Соответственной регулировкой топки и нагревания мы можем установить начальную температуру и длину нагретого до этой температуры участка печи, и, кроме того, распоряжаясь скоростью движения изделий в канале, имеем возможность установить время их пребывания в отдельных температурных участках. Лучшая тепловая изоляция тех мест, где желательно сохранить тепло, равно как и применение более тонких стенок там, где требуется более скорое охлаждение, позволяет нам более медленно охлаждать стекло при температурах лежащих у нижнего предела температуры „выравнивания“, а вместе с тем ускорить охлаждение при более низких температурах. При таких условиях конец отжигательного канала мог бы быть построен и не в виде кирпичной кладки, а какнибудь иначе. Охлаждение, начиная от упомянутого нижнего предела до обыкновенной температуры встречает ограничение в смысле быстроты лишь в том отношении, что появляющиеся временные натяжения могут вызвать растрескивание стекла.

Точных указаний относительно начальных температур и дальнейшего хода температур для практических стекол имеется еще очень мало.

Для примера даем цифры, полученные Инглишем и Тэрнером.

Стекло.	С о с т а в.			Верхняя температура отжига.	Нижняя температура отжига.
	% SiO ₂	% Na ₂ O	% CaO		
7	74,41	17,20	7,45	538°	320°
9	74,96	14,88	9,36	562°	?
11	74,93	13,01	11,68	601°	?
17	69,73	11,22	17,38	613°	?

№№ 7 и 9 — мягкие стекла, какие обычно применяются для простых белых полых, или прессованных и т. д. изделий. № 11 приближается к нормальному стеклу. № 17 богатый известью тип, который часто встречается среди бутылочных стекол.

Контроль отжига. Качественная проверка отжига лучше всего производится рассматриванием стекла в поляризованном свете. Рис. 95 изображает плохо отоженную пробку.

Мы видим на рисунке фигуры, которые на фотографии вышли светлыми на темном фоне, в действительности же они цветные. Подобные неправильные натяжения понижают ценность стеклянного предмета, так как последний легко ломается при механических воздействиях или при нагревании. Поэтому, необходимо подвергать изделия после отжига постоянной проверке. Для этой цели служат аппараты для контроля натяжений, иначе полярископы. Их наружный вид должен быть приспособлен к размеру контролируемых изделий.

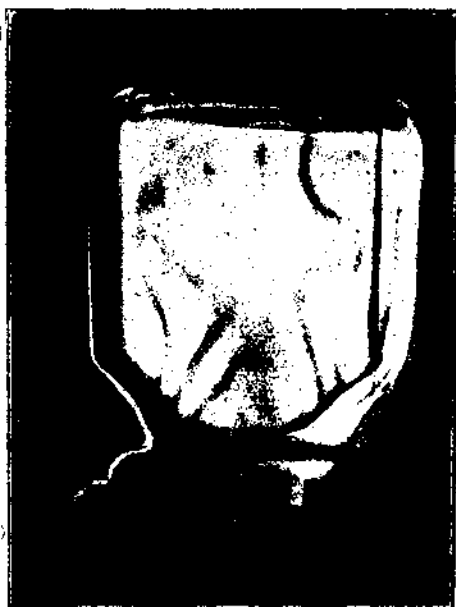


Рис. 95.

Для примера приводим здесь на рис. 96 поляризационный аппарат J. 281 оптического завода Герца (C. P. Goertz).

Необходимые оптические части, как-то поляризатор и анализатор смонтированы в деревянном ящике, при чем поляризатор, состоящий из полированной черной стеклянной пластины, помещается на дне его. Свет проникает через закрытое матовым стеклом окно *F* и после отражения от черного зеркала направляется к диафрагме *B*, закрытой свободным от натяжений стеклом, которое служит для предохранения зеркала от пыли. Испытуемый предмет вводится сбоку через от-

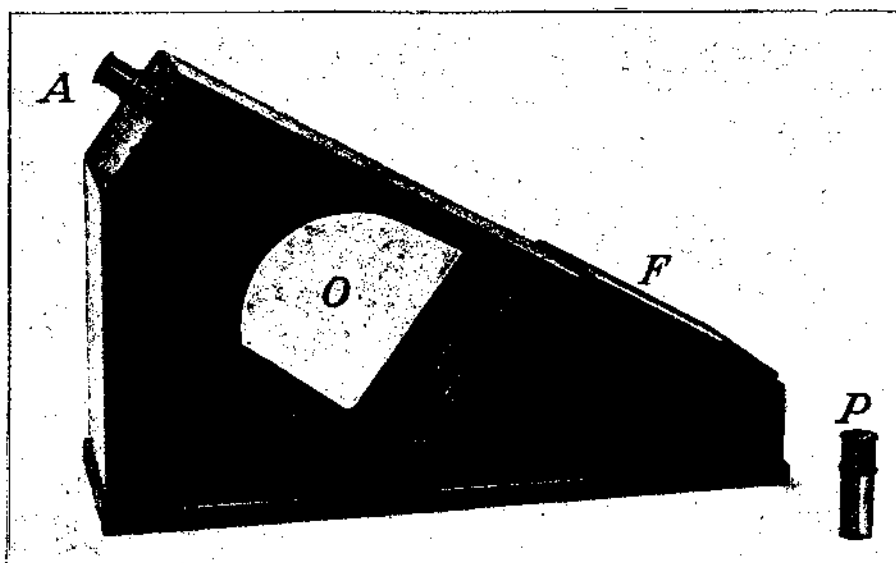


Рис. 96.

верстие *O*. Если наблюдать через снабженную поляризатором трубку *A* свободный от натяжений предмет, то при скрещенном положении анализатора и поляризатора он покажется темным, между тем как всякое натяжение выделяется на темном фоне поля зрения в виде просветленных или окрашенных мест.

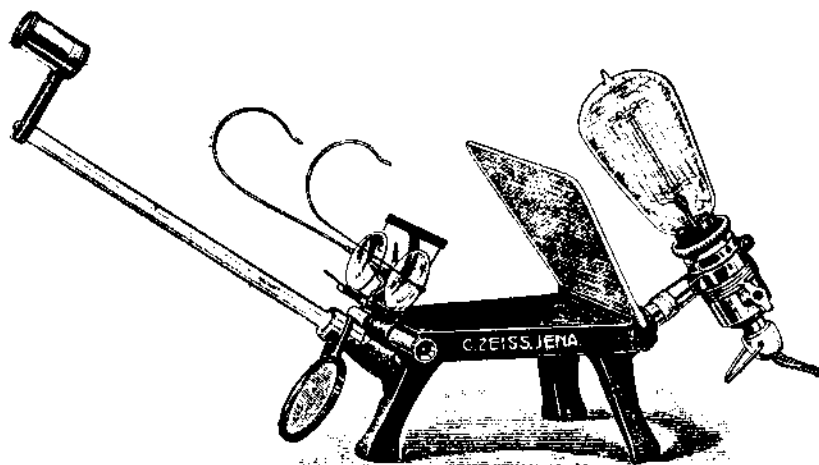


Рис. 97.

В некоторых случаях удобнее наблюдать вместо появляющихся при небольших натяжениях изменений в яркости светлых пятен—переход цветов. Для этой цели между поляризатором и анализатором вводят слюдяную пластинку надлежащей толщины, которая придает полю зре-

ния красно-фиолетовый оттенок. При наблюдении предметов, обладающих натяжением, цвет переходит, в зависимости от направления натяжения, в желтый или синий. Сменяемый окуляр изображен отдельно под буквой Р.

По тому же принципу, но с приспособлением для специальной цели контроля натяжений в очковых стеклах, построен прибор фирмой Carl Zeiss, в Иене, рис. 97. Устройство его сходно с предыдущим, и, поэтому, способ действия и применения этого прибора понятны и без дальнейших описаний *).

Намеренно вызванные натяжения. Закаленное стекло. При рассмотрении натяжений мы до сих пор обращали внимание на те из них, которые распределяются в стекле неравномерно. На ряду с такими встречаются еще имеющие важное значение натяжения, которые называются быстрым, но вместе с тем и равномерным, охлаждением. Допустим, что только что изготовленный, еще мягкий, стеклянный шар, имеющий во всех своих точках одну и ту же температуру, перенесен в холодный воздух. Тогда наружный слой быстро затвердеет, и внутренние слои, обладающие более высокой температурой, оказываются окруженными твердой оболочкой. При дальнейшем охлаждении внутренние слои имеют стремление сократиться и затвердеть, но твердая оболочка, с которой они связаны, им мешает. Скорлупа, испытывая, вследствие этого, направленное внутрь натяжение, сжимается, и в ней появляются силы, стремящиеся сжать поверхностный слой в направлении, параллельном поверхности. Но сопротивление стекла сжатию гораздо выше, нежели сопротивление растяжению (см. стр. 157—158), поэтому стеклянный шар с такой сильно сжатой оболочкой выдерживает значительно большие натяжения, чем обыкновенные шары, тем более, что при сферической форме вообще труднее нарушить равновесие натяжений. Если же повредить каким-либо образом поверхностный слой, то вся система разрушается и распадается, благодаря действующим по направлению во внутрь радиальным натяжениям, на многочисленные мелкие клинообразные продолговатые осколки. Иначе обстоит дело с несимметричными телами, примером чего могут служить известные стеклянные „слезки“. Последние получают, если капать в воду расплавленным стеклом. При этих условиях наружный слой капле очень быстро охлаждается и испытывает чрезвычайно сильные сжимающие напряжения; вместе с тем „слезка“ становится весьма нечувствительной к удару. Но если равновесие напряжений нарушается, напр., вследствие отламывания кончика, то вся „слезка“ распадается с треском в порошок. Если же удаление острия производить более осторожно, напр., путем растворения его в плавиковой кислоте, то распадение наступает лишь тогда, когда разъедание достигает места, где толстый конец ее быстро утончается ¹⁾).

В этих примерах мы всегда встречаемся только с наружным сжатым слоем. В быстро охлажденных полых стеклах, особенно в бутылках, внутренняя часть охлаждается медленнее наружной. Поэтому, согласно приведенным рассуждениям, внутренние стенки находятся под действием растягивающих усилий, вследствие чего внутренняя поверхность обладает меньшей прочностью. И на самом деле, толстостенные

*) О практич. приемах отжига и его контроле см. статью О. Кнарпа: „Praktische Anleitungen zur Kühlung der Hohlgläser“ Sprech. № 3, 4, 5 1928 г. Ред. перев.

¹⁾ V. de Luynes. Compt. Rend. 76, 346; Dingl. Journ. 209, 397.

сосуды часто лопаются при чистке твердыми предметами. Особенно это заметно у так называемых болонских склянок с очень толстыми стенками, которые на стекольных заводах выдуваются, чтобы судить о степени осветления стекла. Эти цилиндрики охлаждаются просто раскачиванием на воздухе. Стоит в них всыпать песок и тем поцарапать их внутреннюю поверхность, как они немедленно лопаются.

При изготовлении своего „закаленного стекла“ Де-ла-Бастие (de la Bastie) сумел получить и на внутренней стороне сжатый слой путем погружения горячего еще изделия в масло, при чем равномерно и быстро охлаждалась как наружная так и внутренняя его поверхности. Таким образом, его изделия покрывались равномерным „закаленным“ слоем, сдавленным в направлении, параллельном поверхности. Как известно, закаленное стекло менее чувствительно к удару и быстрому охлаждению, однако, состояние закаленного стекла тем не менее в известном смысле неустойчивое. Незначительные неправильности, повреждение защитного слоя и т. п. могут привести к взрывоподобному распаду.

Шотт ¹⁾, внесший много ценного для разъяснения этих вопросов, в своем, так назыв. „комбинированном стекле“, (Verbundglas) ²⁾ использовал выгоды, представляемые присутствием натяжений в стекле. Последнее изготавливается, подобно покрывочному стеклу, из двух наложенных друг на друга слоев стекла с разными коэффициентами расширения, при чем внутренний состоит из стекла с меньшим коэффициентом. Таким образом Шотт получил изделия, обладающие на внутренней стороне также сжатым слоем. В то время, как обыкновенное закаленное стекло при отжиге потеряло бы свои особенные свойства, комбинированное (двойное) стекло Шотта, напряженное состояние которого основано на разнице примененных сортов стекла, может подвергаться и отжигу. Благодаря этому, исключаются неравномерности в натяжениях, которые могли бы появиться во время охлаждения при обработке и тем самым предотвращается и внезапное самопроизвольное растрескивание, встречающееся у закаленного стекла. Нельзя, конечно, произвольно наплавать одно на другое два стекла разного коэф. расширения (см. стр. 165). Тут, наоборот, следует подобрать правильное соотношение толщин слоев для того, чтобы прочность их удовлетворяла возникающим между ними напряжениям. Двойное стекло применялось, главным образом, для изготовления водомерных стекол.

Эти рассуждения доказывают, что у стекол, у которых речь идет только о прочности, быстрое охлаждение, поскольку оно распространяется на всю поверхность, не только не вредно, но скорее, подчас, может оказаться полезным. В других же случаях следует препятствовать появлению даже равномерных натяжений, как напр. у оптических стекол, у которых должны отсутствовать какие бы то ни было натяжения.

Неправильности в термометрах также объясняются присутствием натяжений, но здесь эти недостатки смягчаются особого рода тщательным охлаждением, именно путем продолжительного нагревания до 470°, так называемым „искусственным старением“.

¹⁾ Dingl. Journ. 116, 75; Verh. des Ver. zur Beförderung des Gewerbefl. 1879 г. и 1892 г. 161; Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1890 г. 41.

²⁾ Герм. пат. 61573, (5/IV, 1891 г.).

Г Л А В А 4.

Топливо.

Густав Кеппелер (Dr. Gustav Keppeler).

За исключением дров и древесного угля, все виды твердого топлива ископаемого происхождения, или же продукты облагораживания ископаемых горючих материалов. Они представляют собой более или менее сильно изменившиеся остатки растительности прежних периодов развития земли. Изменения, происшедшие с этим растительным материалом, привели к обогащению его углеродом, причем содержание водорода уменьшилось сравнительно мало, а кислорода более значительно.

Чем топливо старше, тем сильнее отклоняется его состав от состава первоначальных растений, что видно из следующей таблицы:

Таблица 61.
Средний состав различных родов твердого топлива.

Род топлива	Время образования	Содержание воды в %/о	Зола %	Состав горючего вещества			Свободный водород %	Кокс %
				% С	% Н	% О		
Дрова	Настоящ. время.	свеж. — 50 сухое — 15—25	1,0—2,0	50	6	44	1	20
Торф	Последедн-ков. период	сырой — 85—92 сухой — 20—30	1,0—10	60	6	34	2	35
Бурый уголь . . .	Третичн. период	сырой — 50—65 сухой — 15	6—15	65	5	29	3	40
Лесной уголь . .	Меловой период.	5 — 10	10—20	70	6	24	3,2	45
Пламен. уголь .	Каменно-угольный период.	2 — 4	6—15	75	6	19	3,5	50
Газовый „ .		2 — 4	6—15	80	6	14	4,0	60
Коксовый „ .		1,5— 3	6—15	85	5	10	4,5	70
Тощий „ .		1 — 2	6—15	90	4	6	3,3	90
Антрацит . . .		0,5— 1	6—15	95	2	3	1,7	95

1. Дерево.

Элементарный состав дерева близок к составу целлюлозы, составляющей почти половину его массы и содержащей 44,4% С, 6,2% Н и 49,4% О. Вторая главная составная часть дерева—лигнин содержит больше углерода.

Состав некоторых пород дерева в сухом состоянии приведен в следующей, составленной по Готлибу ¹⁾ таблице.

Порода	100 частей содержат:					Теплопроизводительность 1 кг. при сгорании в СО ₂ и водяной пар
	С	Н	О	N	Золы	
Дуб	50,16	6,02	43,45	—	0,37	4295
Бук	49,06	6,11	54,17	0,09	0,57	4450
Ель	50,36	5,92	43,39	0,05	0,28	4715
Сосна	50,31	6,20	43,08	0,04	0,37	4750
Среднее	49,56	6,11	43,82	0,1	0,42	4488

Теплота сгорания 1 кг. целлюлозы, по Готлибу, также равна 4150. Кроме того, весьма существенно, что содержание в дереве серы весьма незначительно (см. ниже).

Содержание золы в дереве, как показывают вышеприведенные анализы, очень мало. Следует заметить, что кора дает больше золы, нежели древесина. Содержание в коре золы может доходить до 6%. Кроме того, к коре пристает пыль и частицы почвы, на которой дерево лежало. Древесная зола состоит, главным образом, из углекалиевой соли (поташа), но кроме того, содержит еще углекислые, сернокислые и фосфорнокислые соли кальция, натрия; также соединения магния, железа и марганца. Равным образом встречаются в количествах, поддающихся определению, и хлористые соединения (см. также поташ стр. 236—237).

Содержание воды чрезвычайно неодинаково не только в разных породах, но и в одной и той же, смотря по времени года, местности и возрасту. Весной и летом дерево богаче соками, нежели зимой. По этой причине рубка дров совершается предпочтительно зимою. На плодородной почве произрастают деревья с более крупными сосудами, и потому в них больше влаги; молодое дерево содержит больше воды, нежели старое. От продолжительной сушки содержание влаги у различных пород, независимо от первоначальной ее величины, становится одинаковой, а именно: 20%. Сухое дерево, однако, способно снова поглощать влагу. При соприкосновении с водой содержание влаги может превзойти таковое у свежесрубленного дерева, даже в несколько раз. Поэтому сплавной лес содержит очень много воды.

¹⁾ Gottlieb Journal f. prakt. Chemie 28 (1883 г.) стр. 385.

Горючие свойства дерева сравнительно хороши: температура воспламенения—низка; отдельные поленья не спекаются и не крошатся; сгорание происходит без затруднений даже в самой примитивной топке; пламя чистое и свободно от летучей сажи и серы. Ввиду этого дерево применяется в тех случаях, где перечисленные свойства особенно важны, как напр. для отопления некоторых фарфоровых и стекольных печей. Как и прочее твердое горючее, дерево сгорает не сразу, но предварительно подвергается, под влиянием выделяющейся из него же теплоты, сухой перегонке (газованию), о которой подробно будет сказано ниже.

Газо- и парообразные продукты разложения образуют пламя, твердые—древесный уголь, сгорающий при достаточном притоке воздуха без пламени. Дерево выделяет много газов и дает, вследствие этого, длинное пламя. Смолистые породы дают более сильное, жаркое, но вместе с тем и склонное к образованию сажи, пламя. Остающийся после выделения газов углевидный остаток,—древесный уголь,—обладает очень низкой температурой воспламенения (250°C .) и большой скоростью горения. Вследствие таких качеств, дерево дает в единицу времени при одинаковой колосниковой и генераторной площади сравнительно высокий эффект. Единственным недостатком отопления дровами является громоздкое расположение поленьев и, потому, незначительная плотность слоя топлива, что влечет за собой затруднения при обслуживании крупных топок. Использование древесных отходов, как напр. опилок, представляет известные затруднения, но осуществимо на специальных колосниковых решетках. Найден также способ брикетирования древесных опилок для более легкого их использования.

Несмотря на постоянно увеличивающееся применение различных сортов угля, для дерева сохраняется неприкосновенной одна область употребления: оно всегда будет служить для растопки угля, а также для разогревания свежесложенных печей *). Уж эта одна область обеспечивает дереву значительный сбыт.

Теплопроизводительность. Как уже упомянуто выше, теплопроизводительность сухой древесины равняется в среднем 4490 калориям. Фишер (Fischer) ¹⁾ дает для дуба 4421 калор. Следует однако заметить, что даже воздушно-сухое дерево может содержать 20% воды.

Вследствие этого теплопроизводительность уменьшается и не только потому, что количество горючего вещества в единице веса понижается, но и потому, что часть теплоты сгорания расходуется на испарение воды. Соответственно с этим тепловой эффект 1 кг. дерева выражается:

совершенно сухого	4490	тепл. ед.
с 10% воды.	3980	„ „
„ 20% „	3470	„ „
„ 30% „	2965	„ „

¹⁾ Chem. Technologie der Brennstoffe I, 425.

*) В стекольной промышленности СССР дерево играет доминирующую роль в качестве топлива для стеклоплавильных и подсобных печей: ими пользуются приблизительно до 90% всех стекольных заводов. Ред. перев.

Подобным же образом температура пламени и коэффициент полезного действия топки находятся в зависимости от содержания влаги.

Обугливание дерева. Дерево разлагается от действия жара. При медленном подогревании оно, даже при отсутствии доступа воздуха, уже при температуре в 150° , обнаруживает признаки изменения и становится бурым. По мере возрастания нагрева увеличивается и распад соединений, из которых состоит древесина, и в конечном итоге получается древесный уголь.

Древесный уголь. В зависимости от температуры, при которой он получен, свойства его и состав различны. Для получения угля совершенно свободного от кислорода и водорода, пришлось бы доводить нагревание до весьма высокой температуры. При 450° дерево почти совершенно свободно от газов, причем из 100 кг. дров получают 24 кг. древесного угля с содержанием в 85—90% углерода. Такой уголь, вследствие малозольности и отсутствия в нем серы, является наилучшим топливом, широкому применению которого мешает только его высокая цена.

2. Торф.

Торф—самый молодой из ископаемых горючих материалов. Его образование происходит еще и в настоящее время. Значительные земельные площади по своему характеру называются „болотами“; из них добывается торф. Различают два рода торфяных болот, которые в основе отличаются друг от друга как по характеру образования, так и по условиям жизни:

- 1) низинные болота,
- 2) верховые болота.

Между ними существует еще переходная форма („переходные болота“).

Низинные болота находятся в близком родстве с нашими лугами. Это известным образом „заболоченные“, „кислые“ луга. Они, обыкновенно, примыкают к руслам рек и распространяются по низкому их берегу там, где богатая питательными веществами вода дает возможность пышному развитию болотных и водяных растений. Если вода содержит достаточное количество питательных солей, низинные болота образуются часто в прудах и озерах.

Верховые болота ¹⁾. Происхождение этих болот не связано со стоячей водой. Они могут возникнуть и на голой почве, если только имеются налицо благоприятные условия для произрастания определенных видов лишай и мхов (*Sphagnaceae*), которые являются основным фактором для образования верховых торфяников. Эти болота нуждаются в бедной питательными веществами почве и в значительной влажности. Такое болото не образуется непосредственно на суглинистой или глинистой почве, но чаще всего на скалистой, и особенно на выщелоченных в течение веков песчаных степях.

Для возникновения и разрастания моховых торфяников необходимо одно основное условие: незначительное содержание в воде питательных солей. Рост присущих верховым торфяникам растений не связан с почвенной водой, как у низинных болот, он совершается значительно

¹⁾ С. А. Weber. О произрастании и возникновении верхового болота Аугстумала в дельте реки Мемеля, и сравнительные сопоставления с другими верховыми болотами земли. Берлин, 1902 г.

выше уровня почвенных вод и создал в течение тысячелетий торфяники мощностью до 20 м. в толщину. Вероятно, вследствие меньшей испаряемости, эти торфяники растут в центре быстрее и, обычно, имеют форму очень пологой выпуклости, почему их и называют высокими или верховыми торфяниками, хотя они совершенно не связаны, как, собственно говоря, можно было бы судить по названию, с определенной высотой местности, — наоборот, они как раз чаще встречаются в северозападной равнине.

Распространение торфяников. Торфяники являются постоянным спутником растительности умеренного пояса. В Европе они, кроме Германии, часто встречаются, особенно, в России, Швеции, Норвегии, Дании и Ирландии, где занимают большие земельные площади. В Германии они наиболее распространены в Северо-Германской низменности, в виде широкого пояса, простирающегося вдоль Северного и Балтийского морей, а также у подножия Альп, в Баварии и Верхней Швабии. Называемая мощность залегания часто преувеличена; она, обычно, составляет 2,5—3 м. толщины. Прирост торфяников незначителен (около 1 м. в 1000 лет) и не имеет никакого практического значения.

* СССР,—наиболее богатая страна по торфяным залежам. Торфяные площади одной только Европейской России занимают пространство около 22 миллионов гектаров; по величине заболоченной площади (около 60—65 милл. гектар.) эта часть СССР превосходит все страны Зап. Европы и Сев. Америки.

Что касается торфяных болот Уральской обл., Сибири и остальных частей СССР, то они во много раз превосходят залежи Европейской части, но пока еще мало обследованы.

Глубина залегания в среднем около 2,5 до 3 метр., но колеблется от 0,3 до 6 и более метров.

В стекольной промышленности СССР торф играет пока еще весьма скромную роль. Применяется на единичных заводах с весьма хорошими результатами. Широкое распространение этого топлива для названной отрасли промышленности весьма желательно и безусловно важно. В указанном направлении соответствующими хозорганами уже приняты меры.

Ниже приводится пример состава торфа, его зависимости от степени перерождения и, следовательно, в общем, от глубины залегания. Данные составлены по Фейлицену (V. Feilitzen) для верхового торфяника Охольт в Ольденбурге.

Глубина залегания.	Состояние.	100 частей сухого торфа содержат:		100 частей вещества, не считая золы и воды, содержат:		
		золы	горючих веществ	% C	% H	% O + N
0—20 см.	Землистое; перегнойное . .	11,73	88,27	55,47	5,65	38,88
20—60 "	Светло-коричн. едва разложившийся сфагнум	1,61	98,39	55,06	5,86	39,08
60—100 "	Коричневый малоразложившийся сфагнум с большим содержанием волокон болотной травы	1,28	98,72	58,25	5,50	36,25
100—120 "	Темнокоричневый торф с очень большим содержанием умеренно разложившейся болотной травы . .	1,25	98,75	58,23	5,40	36,37
180—200 "	Темнокоричневый хорошо „оторфившийся“ мох . . .	1,62	98,38	57,75	5,54	36,89

Состав русского торфа.

Углерода	50,16— 60,70	в среднем 56,14	низинных болот.
Водорода	4,44— 5,86	" " 5,44	" "
Кислорода	30,61— 39,61	" " 36,09	" "
Углерода	55,38— 58,58	" " 56,14	верховых "
Водорода	5,10— 5,83	" " 5,50	" "
Кислорода	33,46— 38,03	" " 36,09	" "
Азота	1,1 до 2,55.		

Зольность торфа колеблется в широких пределах: от 1 до 52%, считая на абсолют. сух. вещ. Обычно разрабатываемый торф имеет зольность от 3 до 12%.

По данным Инсторфа зольность среднерусских болот колеблется от 6 до 10% в низинных торфяниках, от 5—6% в переходных и от 3,5 до 5% в верховых.

Добывание торфа. Разработке торфяной залежи всегда предшествует осушка участка, каковая достигается проведением отводящих воду канав. Слишком сильная осушка вредна для предстоящей разработки, так как в таких случаях торф крошится при дальнейшей сушке. Самое благоприятное содержание воды для успешной работы колеблется между 85 и 90%. После осушки снимается верхний, совершенно не изменившийся, или же только слегка подвергшийся изменению, слой почвы; затем производится резка торфа лопатами особой формы. Вырезанный кусок имеет форму и величину кирпича и называется торфяным кирпичом или плитой, а сорт торфа— „резным“.

Усадка резного торфа при сушке незначительна, и он остается необычайно легким и рыхлым. Только в хорошо переродившихся слоях торф обладает умеренным весом. Вследствие этого перешли к тщательному перемешиванию и переминанию сырого торфа до получения кашеобразной массы, которой, как при выделке ручного кирпича, при помощи специальных форм, или другим путем, придают правильные однообразные размеры. При таком способе имеется возможность смешивать торф разных слоев и получать однородный продукт. Добытый таким способом, с разными изменениями в деталях производства, торф носит название: „наливного“, „черпанного, формовочного, столового, прессованного“ торфа и т. д.

Перечисленные выше способы добывания являются переходной ступенью к „машинному“. Обработка и смешивание сырого торфа, производившаяся там вручную, здесь совершается при помощи специальных механических приспособлений, главными элементами которых являются насаженные на валы ножи, вращающиеся в противоположных направлениях и работающие как ножицы. Эту часть машины лучше всего можно сравнить с мясорубкой. Получаемая здесь тестообразная масса выталкивается при помощи червячных винтов через специальной формы мундштуки непрерывной лентой. Последняя разрезается на определенной длины кирпичи, которые затем подвергаются сушке (ленточный торф).

Если массу обрабатывают большим количеством воды (90—95%—гидравлический способ), то получается растекающаяся каша, которой наполняют соответствующие формы, или которую размазывают слоем определенной толщины и, после известной усушки и уплотнения, разрезают на отдельные куски („тестовидный“, „каравайный“ торф).

Мешение преследует, главным образом, достижение надлежащей плотности торфяного материала. Отдельные же кирпичи далеко не однородны и в этой разнородности отражают все различие в свойствах разных пластов болота. Прежде всего такой торф обладает очень незначительной плотностью: высушенный во время дождя, или, вообще, в присутствии сырости, он впитывает значительное количество влаги.

При изготовлении машинного торфа смешивается, разрывается и проминается смесь всех пластов болота. Благодаря этому, те части, в которых еще сохранилось первоначальное строение растений, подвергаются измельчению и самому тщательному перемешиванию с массой, уже лишенной какой либо структуры. Лишенная структуры часть торфа, которую мы называем торфяным перегноем (гумус), имеет свойство коллоида и при засыхании сильно сжимается, подобно пластине клея. Этот гумус цементирует растительные остатки и после сушки представляет вместе с ними одно плотное и прочносвязанное целое. Однако, в противоположность клею, торф после сушки в воде не разбухает, и потому сухой машинный торф не легко впитывает воду, а это в значительной степени облегчает как его хранение на открытом воздухе, так и его перевозку.

Сушка торфа. Резной или машинный торф в свежем виде содержит большое количество (от 87—90% общего веса) воды. Удаление наибольшей части этой влаги является самым трудным делом во всем процессе добывания торфа. Чтобы из 100 кг. 80% влажного торфа получить 20%-ный, следует испарить 75 кг. воды; и лишь тогда получают 25 кг. желаемого продукта. Если же сырой торф содержит 95% воды, приходится из 100 кг. его удалить—93½ кг. воды, причем остается всего 6½ кг. торфа 20% влажности.

Свежие торфяные кирпичи пластичны, и, поэтому, их нельзя складывать в кучи; они обычно раскидываются по земле. Лишь по удалении 50% воды, они становятся более плотными, но для этого требуется испарение весьма значительного количества влаги, на что уходит несколько (до 6) недель времени. Сушка торфа при высокой, искусственно созданной, температуре признается нерациональной, а потому его приходится сушить на воздухе, и, следовательно, его разработка поставлена в сильнейшую зависимость от погоды в весенние и летние месяцы. Эти обстоятельства сильно удорожают добычу торфа, вследствие мало интенсивного использования оборудования и производительных средств. Попытки удалить главное количество воды прессованием соответственно подготовленного сырого торфа привели к некоторым положительным результатам лишь после продолжавшихся целые десятилетия опытов. (Мадрук—Madruck).

Сорта топливного торфа.

Для определения степени пригодности топливного торфа особенно существенны: содержание воды, золы и теплотворная способность горючего вещества.

Содержание воды у сырого торфа необычайно высоко. В торфянике, осушенном настолько, что он становится удобопроходимым для человека

и животных, торф все еще содержит до 80—90% воды. Влажность готового, идущего в дело торфа достигает 20—40%; однако хорошо высушенный торф не должен содержать свыше 25% воды.

Зола. Содержание золы в торфе чрезвычайно непостоянно. В этом отношении торф из низинных мест сильно разнится от высоко расположенного. Последний содержит нормально от 1—3% золы. Благодаря песчаным заносам (напр. в случае очень плоских торфяников), а также вследствие небрежной разработки, при которой захватываются лежащие под торфом части почвы, содержание золы сильно повышается. Наличие ее свыше 5% в верховом торфе следует приписать только указанным выше причинам; это обстоятельство может служить поводом для забракования подобной разработки. В низинном торфе содержание золы гораздо выше: отчасти вследствие высокой потребности растений, из которых образовалась залежь, в питательных солях, отчасти от заносов глиной и песком. В редких случаях содержание золы в таком торфе ниже 5%, обычно же оно достигает 8—12%, а иногда и значительно выше. Поэтому, низинные торфяники следовало бы, по возможности, меньше разрабатывать для топливных целей, так как, с одной стороны, уничтожаются участки, легко поддающиеся культивированию, а с другой—получается топливо неважного качества: многозольное.

Теплопроводительность горючей части торфа колеблется между 4900 и 5500 кал.; особо хорошие сорта показывают тепловой эффект до 5800 тепл. ед.

„Северо-западное Германское Объединение“ торфяных разработок установила следующие нормы для поставки торфа: для торфа высшего качества содержание воды и золы, взятых вместе, должно быть меньше 30%; для среднего качества: общая сумма ок.—30—40%.

При судебных спорах руководствующим началом является теплопроизводительность, а именно:

Торф дающий менее	2000	калор. считается для продажи непригодным,
„ „ „	2000—2800	„ „ низкосортным,
„ „ „	2800—3500	„ „ среднего качества,
„ „ „	свыше 3500	„ „ высшего качества.

Вторым важным фактором, свидетельствующим о качестве товара, это плотность, именно вес 1 куб. метра рыхло насыпанного торфа. Выше-названные нормы дают следующие пределы:

Для тяжелого торфа объемный вес свыше	275	кг. в 1 м ³ .
Для среднего „ „ „	200—275	„ „ „ „
„ легкого „ „ „	150—200	„ „ „ „

В отношении „тяжелого торфа“ указанная норма весьма благоприятна для производителя, так как объемный вес тяжелого торфа равняется 300—350 кг. в 1 м³.

Несколько проб рыночных сортов торфа дали при испытании ниже-следующие результаты ¹⁾.

¹⁾ Испытания производились в лаборатории для технического применения торфа при Высшем Техническом Училище в Ганновере.

Таблица 62.

Хорошие сорта торфа.

(Данные касаются машинной разработки, если нет специальных указаний).

Местность залегания	Разработка *)	Теплопро- изводитель- ность в кал.	Вода %	Зола %	Горючее %
а) верховой торф.					
Восточная Фрисландия	Аурихские торфяные разработки, Аурих	3580	27,7	2,8	69,5
Эмс	Торфяной завод Ван-Котен, Папенбург (резной торф)	3930	25,1	1,5	73,4
Ольденбург	Г. Штринге, Елизабетфен	3705	26,0	1,6	72,4
Бремен	Торфяные разработки Гюннемор	3800	25,3	1,0	73,7
Ганновер	Торфяные разработки нижней Саксо- нии, Варенгольц у Гифгорна	4380	16,3	1,6	82,1
Шлезвиг	Союз северных торфяных разработок	3580	24,6	2,5	72,9
б) Низинный торф.					
Ганновер	Троль и К ⁰ , Ребург	4125	21,8	6,9	71,3
Мекленбург	Торфяные разработки в Каргове у Ней- стрелиц	3370	19,6	9,7	70,7
Бранденбург	Торфяные разработки Бергедамм	3050	25,0	11,4	63,6
Померания	Бр. Гедгард, Акц. об-ва Цартентин на Гаффе	3160	25,0	5,7	69,3
Восточн. Пруссия	Алленштейн (не указано, кто разра- батывает)	3385	25,0	6,2	68,8

* Валовая добыча торфа в России в мил. пуд.

года	Машин.	Резной	года	Машин.	Резной
1913	1422	92	1919	1102	88
1914	1550	81	1920	1198	325
1915	1487	67	1921	1500	777
1916	1472	74	1922	1753	302
1917	1291	67	1923	2210	344
1918	1061	62			

Горючие свойства торфа. Как мы уже видели, высушенный на воздухе торф содержит, независимо от способа обработки, всегда почти одно и то же количество воды, а в переводе на вес, почти одинаковое содержание горючих веществ, состав которых также колеблется в незначительных пределах. Следовательно, теплопроизводительность 1 кг. торфа не изменяется от

*) Главная масса разработок в СССР (около 75%) падает на Центральный промышленный район: около 120 разработок. Ред. перев.

механического его уплотнения при машинной разработке. Изменяется лишь плотность, или, другими словами, уменьшается объем, который у машинного торфа в 1,5—2 раза меньше, нежели у резного.

Вследствие своей незначительной плотности, резной торф горит подобно легким породам дерева: раз его зажгли, он без малейших затруднений легко и просто разгорается, и, так как он представляет собой большую поверхность соприкосновения для воздуха, то очень быстро сгорает и „не держит жара“. Поэтому, ручной торф не особенно пригоден для заводских и промышленных целей, так как требует чрезвычайно частой и объемистой подачи в топку топлива; вследствие неблагоприятного соотношения между весом и объемом, он неэкономичен и в смысле транспорта. Легкий моховой торф очень пригоден для растопки, почему его часто называют „растопочным торфом“.

Лучшими свойствами обладает более плотный машинный торф. Но и тут нужно принять во внимание, что имеешь дело с своеобразным топливом. Для избежания избытка воздуха, высота слоя этого крупного топлива должна быть выше, а площадь колосниковой решетки меньше, нежели для каменного угля. Потребное количество воздуха иное (меньшее), равным образом и другое количество образующихся на 1 кг. топлива дымовых газов, а отсюда и условия тяги совершенно иные. При наблюдении за работой топки следует иметь в виду, что, вследствие небольшого содержания „свободного водорода“, кислород требуется почти только для сжигания углерода, а дымовые газы теоретически должны бы содержать около 20% CO_2 . При хорошей работе торфяной топки отходящие газы должны содержать приблизительно ок. 15% CO_2 . Торф из верховых болот содержит весьма мало серы: до 0,25—0,35%. Пламя такого торфа чистое, и стенки котлов и т. п. мало страдают от него. Таким образом, торф является весьма ценным топливом, если только фракт и т. п. не делают его чересчур дорогим. Очень рекомендуется разбивать торф на специальных дробилках до величины кулака.

Для газового отопления торф, как резной, так и машинный, весьма пригоден. Более подробные указания в этом направлении даны в главе 5.

3. Бурый уголь.

Уголь третичной формации объединяется под названием „бурого“, вследствие своего обычно бурого, или буровато-черного цвета. По своей природе он занимает промежуточное место между торфом и каменным углем, и потому его происхождение считается аналогичным происхождению торфа. Во многих случаях такое предположение не лишено основания.

Распространение бурого угля ¹⁾ весьма обширно. Он встречается почти на всем земном шаре; в Европе имеется много его месторождений. Германский бурый уголь приобретает все большее и большее значение. Годные для разработки залежи особенно часто встречаются в Центральной Германии.

¹⁾ Превосходное сопоставление всех рудников бурого и каменного угля в Германии вышло в масштабе 1:800.000 в издательстве „Gea“ G. m. b. H. Berlin W 35, под названием „Карта рудников каменного и бурого угля“, с очень подробным перечнем.

Ясное представление о районах распространения в Германии бурого угля лучше всего получается из знакомства с деятельностью синдикатов, контролирующих добычу этого топлива и сосредоточивших в своих руках всю без исключения буроугольную промышленность.

Центрально-Германский синдикат бурого угля обнимает центральный округ средней Германии с рудниками Галле-Мерзебург, Биттерфельд, Мейзельвиц-Альтенбург-Борна и Дейбен-Тейхерн-Цейтц, затем также Магдебургско-Гельмштедский, Ангальтский и Кассельский рудничные округа, с общей продукцией в 1921 г. ок. 51.931.000 т. сырого бурого угля и 11.347.000 т. брикетов.

Остальбский Синдикат охватывает группы Нидерлаузитц, Франкфурт, Форстер и Герлиц с производительностью в 1921 г. в размере 32.570.000 т. бурого угля и 8.586.000 т. брикетов. Рейнский Синдикат владеет копями в округах Кельнском, Гессен-Нассауском и Обергессенском с производительностью в том же 1921 г. в размере 34.114.000 угля и 7.544.000 т. брикетов. Угольный синдикат для правобережной Рейнской Баварии обнимает залежи смолистого угля в Гаусгаме, Пенцберге, Пейсенберге, Мариенштейне, а также залежи бурого угля в Деттингене, Швандорфе, Шмидгаден, Шварценфельде и Гросвейле.

Для целого ряда округов Германии имеют большое значение и богемские залежи. До войны Бавария покрывала 44% своего расхода богемским углем.

Добыча бурого угля с течением времени сильно увеличилась; в Германии она составляла:

в 1880 г.	1902 г.	1913 г.	1921 г.
12.000.000 т.	43.000.000 т.	87.191.000 т.	123.011.000 т.

Ввоз в Германию Богемского бурого угля составляет около 8.000.000 т.

* В России залежи бурого угля встречаются во многих местах, главным образом в Киевской, Волинской, Херсонской, Оренбургской, Минской губ., Закавказье (Тивинбульский уч.), Крыму (в районе Балаклавы, Феодосии, Судака); Сибири (Томский окр.); Тургайск. обл.; Киргизии, Приморской обл., на Урале и др. местах.

Так назыв. подмосковный уголь (уголь подмосковного бассейна, охватывающего губ.: Московскую, Рязанскую, Тульскую, Владимирскую, Калужскую, Смоленскую, Тверскую и Новгородскую) представляет переход от бурых углей к каменным.

Добыча бур. угля и его потребление еще сравнительно малы: разработка имеет место, главным образом, в Киевской губ. (Звенигородский р.), Новгородской (Боровичи), Рязанской, Тульской и Калужской. Различают два сорта подмосковного угля: богхед (орг. мас. = С: 75—81%; Н: 7,8—9,2; (О + Н): 11—15%; Q орг. = 8100—8400 кал.) и курной уголь (орг. мас. = С: 68,7—75; Н: 5,3—6,2; (О + Н): 20,0—22,9; Q орг. 6750—7150 кал.).

Средний состав угля подмосковн. басс. следует принять по К. В. Киршу: С — 74; Н — 5,5; (О + Н) — 20,5; Q орг. 7000 кал. Влага в рабоч. топливе 23—32%, доходит до 35—40; золы от 11 до 25%; серы до 7—9% (подробнее см. „Основные виды топлива России“. Проф. А. А. Надеждин, изд. 1925 г.; „Подмосковный уголь, как топливо“. К. В. Кирш, изд. 1918 г.).

Добыча подмосковного угля в 1914 г. — 18 999 мил. пуд., в 1923 — 47 200 мил. пуд.

О применении бур. угля в стекольн. промысл. СССР. почти ничего не известно.

Породы бурого угля. Наружный вид бурого угля чрезвычайно разнообразен: лигнит, напр., совершенно еще сохранил строение дерева, из которого образовался уголь; часто в нем находят могучие стволы деревьев с сучьями и корнями. В Германии лигнитом называют такой бурый уголь, в котором еще заметна структура дерева; в странах же романского наречия и на английском языке этим названием обозначают все сорта и виды бурого

№№ по порядку.	ОБОЗНАЧЕНИЕ	С о			
		Вода %	Зола %	Горючие вещества %	Углерод %
Средне-Германские:					
1	Западн. Галле: Лютикендорф, Цецилия	47,45	5,35	47,2	31,12
2	Мейзельвиц: Ферейнслаук	54,1	3,9	42,0	29,7
3	Борна: Ромсдорфские бурогольные копи	50,98	2,78	46,24	33,53
4	Гельмштед: копи неизвестны	48,7	6,41	44,89	31,58
5	" " "	49,11	5,62	45,17	32,44
6	" " "	48,72	5,92	45,36	31,67
Восточно-Эльбские:					
7	Франкфурт н/О: Цибинген, Бах	45,33	1,99	52,62	35,93
8	" " Фюрстенвальде, Гнаденрейх	51,2	4,8	44,0	29,7
9	Зенфтенберг: Костебрау, Фридрих-Вильгельм	56,0	3,04	46,96	27,33
10	Форст: Вейсвассер, копь Аделина	55,83	1,62	42,55	27,36
Рейнские:					
11	Рейнский буро-угольный синдикат	50,0	3,5	46,5	31,0
12	" " "	62,0	1,8	37,2	25,0
Богемские:					
13	Теплицкий бассейн: Литиц, Леопольдова копь	40,3	9,6	50,1	36,1
14	" " Даснитц	40,7	4,7	54,6	39,6
15	" " Дукс, копь—Луиза	26,9	3,1	69,9	51,6
16	" " Швац, копь—Лотте-Мария	31,64	4,51	63,85	46,2
17	" " Брюкс, копь—Рихард	29,25	7,75	63,0	45,75
18	" " Комотау, копь—Рафаэли	32,87	5,93	61,2	43,91
19	Бассейн Фалькенау: Нейзаттель, копь—Катерины	34,5	5,8	59,7	43,2
20	" Фалькенау, копь—Иозефы	20,12	5,75	74,13	56,1

а и ц а 63.

способность бурых углей.

став угля в момент доставки.

Водород %	Кислород азот %	Сера %	Теплотворная способность в момент достав- ки в теп. ед. на 1 кг	Состав безводного и без- зольного вещ. в 100 част.				100 частей угля дают			Теплотворная способность горючего вещ. в тепловых ед. на 1 кг	Аналитик
				С %	Н %	О и N %	S %	Выход кокса	Угле- рода	Легуч. вещ.		
2,79	9,42	3,87	2800	65,93	5,91	19,96	8,20	24,98	19,63	27,58	6574	В. и Е.
2,5	8,7	1,1	2494	70,4	5,9	21,1	2,6	21,0	17,1	24,9	7030	L.
3,51	8,4	0,80	3051	72,5	7,58	18,19	1,73	17,19	14,41	31,83	7666	L.
2,42	9,01	1,88	2769	70,3	5,39	20,1	4,1	—	—	—	6820	K.
2,38	8,96	1,49	2850	71,6	5,25	19,8	3,2	—	—	—	6950	K.
2,57	9,52	1,60	2897	69,8	5,66	21,0	3,5	—	—	—	7024	K.
2,56	13,2	0,99	2966	68,2	4,86	25,06	1,88	26,44	24,45	28,23	6154	В. и Е.
2,3	11,3	0,7	2373	67,6	5,1	25,8	1,5	25,4	20,6	23,4	6367	M.
2,09	11,31	0,23	2102	66,72	5,10	27,62	0,56	26,22	23,18	17,78	6230	L.
2,03	12,88	0,28	2148	64,3	4,77	30,27	0,66	20,93	19,31	23,24	6094	L.
2,6	12,64	0,3	2500	66,7	5,7	27,15	0,65	25,5	22,5	27,0	6025	
1,9	9,0	0,2	1800	67,2	5,1	27,10	0,54	16,8	15,0	20,0	5840	
3,1	10,1	0,8	3148	72,0	6,2	20,2	1,6	35,3	25,7	24,4	7100	M.
3,4	11,3	0,3	3458	72,5	6,3	20,6	0,6	29,2	24,5	30,1	7120	M.
4,1	14,3	0,22	4700	73,75	5,88	20,37	—	34,9	31,8	38,1	6840	L.
3,5	14,15	0,58	4138	72,35	5,48	22,17	—	36,0	31,5	32,4	6730	L.
3,53	13,72	1,43	4175	72,62	5,60	30,78	—	38,7	30,9	32,0	6990	L.
3,22	14,07	0,93	3931	71,75	5,26	22,99	—	36,9	31,0	30,2	6900	L.
3,8	9,7	3,0	4105	72,5	6,3	16,3	4,9	32,3	26,5	33,1	7560	L.
5,19	12,84	3,14	5726	75,52	6,94	17,54	—	—	—	—	—	L.

угля. Следующая форма залегания — землистый бурый уголь, который встречается в виде землистого, рассыпчатого, рыхлого материала. Даже в крупных кусках частицы так слабо между собой связаны, что их легко можно растереть пальцами. Более высокую прочность обнаруживает „хрящевик“ или хрящевой уголь; плотный лигнит, повидимому, более древнего происхождения, чем обычный лигнит и землистый уголь; под давлением каменных пород он немного более высох и уплотнился.

Особое место занимает т. н. смолистый и глянцеви́тый бурый уголь, сильно изменившиеся вследствие вулканических влияний. Извержение вулканических пород настолько изменило этот вид бурого угля, что он оказывается смолистым и обладает значительно большей теплопроизводительностью, нежели все остальные виды.

Разработка и обогащение. Разработка бурого угля производится открыто (разносом) или шахтами. В последнем случае заложенные вертикальные шахты связаны между собой системой горизонтальных или наклонных штреков, соединением которых пласты распределяются на участки или столбы. Мягкое, легколомкое строение бурого угля не требует подрывных работ, и разработка ведется кайлой и киркой.

Открытая разработка (в разнос) встречается в Германии чаще. Она применяется там, где прикрывающие угольный пласт слои не слишком мощны, но и в противном случае разработка таких пластов часто бывает выгодна, особенно, если в покрове имеется ценный материал, как песок, гравий и глина. В последнее время уборка пустой породы почти повсюду производится землечерпательными машинами; добытый уголь подается непосредственно в вагонетки.

Полученный из шахт, или разносом, уголь слишком неодинаков по величине, чтобы идти непосредственно в дело, и требует обогащения. Мокрое обогащение в данном случае не применяется, так как при этом способе образуется слишком много шлама (грязи); сухая же обработка преследует исключительную цель сортировки угля по величине кусков для получения рыночных сортов. Добытый уголь пропускается через подвижную решетку — сито, на которой остаются крупные куски (кусовой уголь); более мелкие проваливаются на грохота, где они сортируются системой сит с отверстиями разной величины. Сита устанавливаются таким образом, чтобы каждая фракция отсеянного угля собиралась отдельно. Количество разнородных сит и полученные таким образом сорта углей зависят от требований и условий сбыта. Однако, количество сортов по размеру довольно ограничено. В общем различают: рудниковый, кусковой и сеянный уголь. В некоторых местах сеянный уголь еще подразделяется на

Мелочь до	20 мм.
Орешек	20—80 „
Машинный уголь	80—130 „
Кусковой „ свыше	130 „ *)

*) В СССР различают следующие сорта бур. угля (преимущественно это относится к подмосковному):

Крупный — 50 мм. и выше	Семячко — 6 мм. до 10
Кулачный — 38 „ до 50	Мелочь — до 6
Орешек — 19 „ „ 38	Рядовой с отсевом мелочи
Горошек — 10 „ „ 19	„ без отсева „ Ред. перев.

Таблица 64.

Состав и теплотворная способность брикетов из бурого угля.

№ по порядку	Обозначение	Состав угля в момент доставки							Теплотворн. спо- собность в момент доставки в теплов. един. на 1 кг	Состав безводн. и без- золян. вещ. в 100 ч.				100 частей угля дают			Теплотворн. спо- собность горючего вещества в тепл. един. на 1 кг.	Аналитик	
		Вода %	Зола %	Прочие вещества %	Углерод %	Водора %	Кислорода и азот %	Сера %		C %	H %	O и N %	S %	Выход кокса	Углерода	Летучих веществ			
1	Средне-Германские:																		
2	Мейсальвиц. Об-во Фе- рейслонг, копи Виль- гельма	10,44	10,77	78,79	54,24	4,64	16,52	3,39	5165	68,84	5,89	20,97	4,3	44,27	33,5	45,29	6853	L.	
3	Борна: Гнадендорф . . .	14,26	8,52	77,22	53,44	4,4	18,14	1,24	4885	69,2	5,7	23,49	1,61	42,57	34,05	43,17	6744	L.	
4	Галле, Мерзебург: Валь- дау	16,57	10,49	72,94	50,97	4,2	15,25	2,52	4725	69,88	5,76	20,91	3,45	40,09	29,6	43,34	6615	B. u. E.	
5	Гельмштед: копъ неизв. .	16,75	9,65	74,6	52,31	4,38	15,63	1,28	4870	70,06	5,87	20,95	1,68	—	—	—	6662	—	
6	" " " " " "	16,38	9,1	74,52	53,0	4,7	15,5	1,32	5025	71,13	6,3	21,29	1,78	—	—	—	6875	—	
7	" " " " " "	17,74	8,56	73,7	52,48	4,57	15,34	1,31	4950	71,19	6,2	20,82	1,78	—	—	—	6860	—	
8	Восточно-Эльбские:																	B. u. E.	
9	Зенфенберг: Ильзе . . .	14,77	5,33	79,9	55,91	4,07	19,14	0,78	4900	70,0	5,09	23,93	0,98	40,17	34,84	45,06	6245	B. u. E.	
10	" " " " " "	11,19	10,1	78,0	54,8	4,8	15,8	2,6	5115	70,2	6,2	20,0	3,4	42,7	32,6	45,4	6978	M.	
11	Рейнские:																		
12	Унион	15,0	5,0	80,0	54,0	4,2	21,4	0,4	4800	67,5	5,25	26,75	0,5	41,0	36,0	44,0	6115		

Примечание: В графе, озаглавленной "обозначение", сперва показан угольный район, а затем копь, откуда взята проба.

Анализы взяты:

L: Dr. H. Langbein. Die Auswahl der Kohlen, Leipzig, Ambrosius Barth 1905 r.

* "Heizstoffe" in Muspratt's Ergänzungswerk. tom I, 1, стр. 252-312, Braunschweig. Vieweg u. Sohn. 1917 г.

B. u. E.: Dr. H. Bunte. Zur Beurteilung der Brennstoffe. München. R. Oldenbourg. 1902 r.

B. u. E.: D.F. H. Bunte. Zur Beurteilung der Brennstoffe. Sonderdruck. München, K. Gadenburg, 1902 f.
M.: D. O. Mohr. crating „Brennstoffe“ in Ullmann. Encyclopädie der techn.-Chemie, tom III, Seite 35—78. Berlin, Urban und Schwarzenberg.

Многократные повторенные анализы **Dr. Aufhäuser's** Гамбург, не пригодны для настоящей таблицы, так как в них есложу не хватает "Brennstoffe" in Ullmann, Encyclopaedie der techn.-Chemie, том II, Seite 33—18, Berlin, Urban und Schwarzenberg.

Многократно проведенные анализы Dr. Aughausera, Lamour'a, не пригодны для настоящей табуиды, так как в них есюду не хватает указаний на содержание серы.

Кроме того существует еще угольная пыль, илистый и „фильтровальный“ угли (в восточно-Эльбском и Рейнском районах). Смолистый уголь верхней Баварии подразделяется еще более детально.

Мелочь и землистый уголь добываются в таком значительном количестве, что не находят для себя в присущем им виде достаточного рынка. Для лучшего сбыта их превращают в брикеты (см. ниже).

Состав бурого угля. Чистое горючее вещество, т.е. бурый уголь без содержащейся в нем золы и воды, отличается от торфа более высоким содержанием углерода (63—75%); содержание же кислорода ниже (14—30%), а водорода то ниже, то выше. Приведенная выше таблица 63 содержит анализы целого ряда бурых углей.

Содержание золы в среднем колеблется в пределах 4—10%, но встречаются сорта с содержанием до 30%. Землистый бурый уголь богаче золой, нежели волокнистые породы, а также, чем блестящий и смолистый угли.

Имеющее большое значение для стеклоделия содержание серы у бурых углей весьма различно; иногда оно сильно колеблется даже в одном и том же районе залегания. В общем же приходится установить как правило, что в центральной Германии бурый уголь содержит довольно значительное количество серы: редко ниже 1,5% от чистого, т.е. свободного от воды и золы, вещества. Более благоприятные условия мы находим в районах восточной Эльбы, Гессенском и Рейнском (см. табл. 63).

Содержание воды в германском шахтном буром угле колеблется между 45 и 65%, в среднем около 50. Минимальное количество влаги находим в угле Гельмштедского Округа: 45—48%.

Как теплотворная способность, так и характер горения бурых углей весьма разнообразны. Более молодые сорта в этом отношении напоминают собой торф и дрова: они легки по весу и в крупных кусках обладают большой поверхностью соприкосновения с воздухом: в жару подвергаются сухой перегонке, после которой, в большинстве случаев, получается весьма незначительный твердый остаток. Выделение при горении сравнительно большого количества летучих веществ способствует образованию длинного пламени: незначительный же лишенный газов остаток при сгорании развивает небольшое количество местного жара, так что колосники страдают очень мало, если только содержание в угле серы не слишком велико.

Землистые, рыхлые бурые угли и вся угольная мелочь сжигаются преимущественно с нижним дутьем, ибо естественная тяга дымовой трубы встречает в плотном слое такого топлива слишком большое сопротивление. Помимо того, высокое содержание в угле воды и его измельченное состояние сильно тормозят горение: получаются большие потери от несгоревших остатков в золе и от летучей сажи, которая осаждается на стенках дымогарных труб, уменьшая их сечение и подчас вызывая в конечном результате закупорку. При равномерной загрузке топлива дают хорошие результаты и горизонтальные колосниковые решетки, однако, чаще применяются наклонные и, особенно, ступенчатые. Вследствие меньшей локализации жара, зола бурого угля является сравнительно доброкачественной; засорение колосниковых решеток происходит

реже, чем при каменном угле. Особые затруднения причиняют сырые землистые бурые угли при их использовании в газогенераторах (см. главу V).

Более древние, бедные содержанием воды, но богатые углеродом, бурые угли, как напр. баварские смолистые и богемские бурые, приближаются по своему характеру к молодому каменному углю.

Угольные кирпичи получают путем прессования тщательно смешанного с водой свежего шахтного бурого угля на станках, напоминающих собой кирпичные прессы. Такие кирпичи сохнут чрезвычайно медленно, часто содержат еще очень много влаги (30—40%), крошатся, рассыпаются в огне, и потому могут иметь исключительно местное значение.

Брикеты из бурого угля. Для их получения уголь нужно подвергнуть предварительной сушке. Как уже указывалось при описании способа обогащения угля, последний при подаче из шахты подвергается сортировке, причем мелкие куски после дальнейшего дробления вторично отсеиваются; более же крупные размалываются между вальцами, и полученный таким путем однородный мелкий продукт подвергается сушке. Последняя не должна, однако, быть чрезмерно быстрой, ибо, в противном случае, материал плохо связывается. Содержание влаги в среднем доводят до 12—15%.

Высушенная таким образом угольная мелочь направляется в пресс, где подвергается давлению приблизительно от 1200 до 1500 атм. При таком давлении бурый уголь с умеренным содержанием влаги становится пластичным, и частицы между собой плотно спрессовываются. От выделяющегося, вследствие сильного давления, тепла плавятся смолистые составные части угля, благодаря чему брикеты становятся неигроскопичными. Итак, процесс брикетирования происходит без применения связующего вещества, исключительно посредством одного лишь высокого давления. Выходящие из прессы горячие брикеты, во избежание самовозгорания, подвергаются, до складывания их в штабели или кучи, охлаждению.

Брикеты обладают целым рядом преимуществ: чистотой, незначительным объемом на складе и в топке, прочностью, допускающей перевозку на далекие расстояния. Брикеты спокойно сгорают и в огне не рассыпаются, вследствие чего потери от остатков в золе несгоревшего топлива сводятся к минимуму, и проход для газа в генераторе не встречает препятствий. Рассыпающиеся в огне брикеты вызывают затруднения. Способность не портить колосники и „длиннопламенность“,—свойства присущие бурому углю,—остаются неизменными и в брикетах.

Содержание золы и серы находится в непосредственной связи с теми же свойствами сырого угля, из которого изготовлены брикеты (см. выше). В стекольной промышленности такие брикеты применяются с успехом для непосредственного отопления отжигательных, сушильных и т. п. печей а также в качестве топлива для генераторов и примеси к низкосортному генераторному углю. Помимо т. н. „салонных брикетов“, изготовляются брикеты для промышленных целей, следующ. специальных размеров, $4 \times 4,5 \times 3,3$ см., такие брикеты поступают на рынок под названием „промышленных“. Нельзя не подчеркнуть особо тех удобств, которые предста-

вляет собой такое топливо с совершенно определенной величиной отдельных кусков. Поэтому, производство брикетов из бурого угля неизменно растет В Германии изготовлено:

в 1913 г.	в 1921 г.
21.412.000 т.	24.281.000 т.

4. Каменный уголь.

Если идти по пути геологических формаций от более молодых к более древним, то заметим, что встречающиеся в них горючие материалы все более и более обогащены углеродом. В третичном периоде мы натакиваемся на разные виды бурых углей; на границе между меловой и юрской формациями встречаем лесной уголь, по характеру уже весьма близко напоминающий настоящий каменный. Последний относится к угольной формации, которая и получила от него свое название. В самых древних отложениях, от силура до гнейса, мы находим графит, который может рассматриваться, как почти чистый углерод (со следами водорода и азота).

Залегание и распространение каменного угля. Каменный уголь встречается в верхних, т. н. „продуктивных“ слоях угольной формации. Его пласты залегают между слоями песчаника вперемежку с пластами глинистого сланца. Мощность угольных пластов весьма разнообразна: она колеблется от сантиметров до нескольких метров. Отложения имеют обыкновенно корытообразную или ложбинную форму, а потому говорят об угольных бассейнах. Каменный уголь встречается во всех частях света. Северная Америка и Азия (Китай) обладают огромными залежами. В Европе по богатству каменным углем после Англии идет Германия. Техническое значение имеют следующие месторождения:

1. Нижне-Рейнский-Вестфальский район (Виттен, Дортмунд, Эссен, Дуисбург), всего около 70 годных для разработки пластов. В 1921 г. числилось 170 рудников с добычей в 90.459.000 т.
 2. Аахенский бассейн (округ Ворм и Инде).
 3. Саарский бассейн, переходящий в Баварский Пфальц; оккупирован французами до 1933 г.
 4. Бассейн Цвикау и Лугау в Саксонии.
 5. Нижне-силезский бассейн (Вальденбург).
 6. Верхне-силезский бассейн (Каттовиц, Бейтен, Забрже), переходящий в Польшу и Австрию. До отхода к Польше, по занимаемому пространству, был самым крупным германским бассейном. Оставшаяся в руках Германии часть бассейна дала в 1921 г. 26.639.000 т. угля.
- В 1921 г. добыча угля в Германии без Саарского района составляла 136.210.000 т.

* В СССР различают три главнейших месторождения каменного угля: бассейны Донецкий, Уральский и Кузнецкий (в Сибири). Имеются еще залежения второстепенного характера на Кавказе (Кутаисская губ., Кубанск. обл.), Сахалине и др. местах.

Донецкий бассейн, самый важный и наиболее разработанный, занимает южную часть Харьковской губ., восточную Екатеринославской, западную Донской области; его площадь, равная приблизит. $340 \times 170 = 58.000$ кв. километр., в средней части почти сплошь покрыта каменноугольными образованиями. Донецкий бассейн дает все виды угля, начиная с тощих углей и кончая самым богатым углеродом Грушевским антрацитом; его запасы исчисляются в 18 миллиардов тонн пламенных углей и ок. 38-антрацитовых. В 1913 г. добыто ок. 20 миллионов тонн разного топлива; в 1915 г.—пламенных углей—ок. 1300, антрацитовых—ок. 300; в 1916 г.—первых ок. 1400, вторых ок. 400 миллионов пудов.

Разработка залежей. Каменный уголь добывается исключительно путем подземной (шахтной) разработки. Закладываемые для этой цели шахты достигают в Германии до 900 м. глубины. Уголь отделяется от пластов при помощи подрывных работ. При этом неизбежно, что вместе с углем отлетают и прилегающие к нему горные породы. Из добытого таким путем материала уже на месте работ отделяется „пустая“ порода. Нужно сказать, что после войны эта очистка от пород стала производиться недостаточно тщательно.

Если уголь идет в дело в таком виде, каким он подается из шахты, его называют „рядовым углем“. Когда уголь подвергается „сепарации“—сортировке по величине кусков, различают следующие сорта:

1. Кусковой уголь свыше 80 м/м.
2. Орешник, разной величины I, II, III, 8—80 мм.
3. Мелочь, меньше 8 мм. *).

Отделение пустой породы от угля производится при помощи процесса, похожего на отмучивание, причем более легкий уголь уносится течением воды соответствующей быстроты, тогда как камни и содержащий в значительном размере пустую породу уголь оседает на дно. Этот процесс называется „промывкой“, а полученный таким способом уголь „мытым“. Получаемые при промывке отбросы, которые раньше никогда не шли в дело, но во время угольного голода, к большой досаде потребителей, стали поступать в продажу, называются „промывными отбросами“, а самый мелкий отмученный уголь—„угольным шлаком“. Мытый уголь содержит гораздо меньше золы, нежели „рядовой“, или даже подвергнувшийся сортировке. Промытая угольная мелочь является главным исходным материалом коксового производства, поэтому металлургический кокс, обычно, содержит значительно меньше золы, нежели кокс газовых заводов, которые редко пользуются мытым углем.

Виды угля. В самых редких случаях попадают пласты с совершенно однородной массой угля. Обычно же, уже простым глазом заметно, что в разных частях пласта встречается уголь с различным блеском и неодинаковым, меняющимся видом поверхности. Помимо видов угля второстепенного значения (каннельский, ложно-каннельский, волокнистый уголь), пласты состоят из матового и блестящего каменного угля. Эти породы расположены то толстыми, то тонкими слоями, неравномерно перемежаясь, один над другим; порой залегают в виде тонких пронизывающих друг друга прослоек, порой в виде одинаковой толщины слоев, придающих пласту полосатый вид. Блестящий уголь встречается в более древних „лежачих“ пластах почти без примесей. Он богат углеродом, беден газом, густо черного цвета, обладает сильным стекловидным блеском и большой хрупкостью. Самые богатые углеродом разновидности угля представляют собой т. н. „антрацит“.

*) О сортировке по величине кусков в СССР см. выше стр. 355. Ред. перев.

Матовый уголь никогда не встречается в пласту обособленно, но постоянно, как уже было сказано выше, попеременно с блестящим. Он не имеет ни глянца, ни чисто черного цвета блестящего угля, а отличается сероватым или коричневатым оттенком. Содержание в нем углерода меньше, нежели в блестящем, а количество летучих составных частей, больше.

Типы угля. В зависимости от числа и количественного отношения разных пород угля, входящих в состав одного пласта, изменяется и характер среднего продукта. Следует подчеркнуть, что блестящий и матовый угли являются только главнейшими составными частями угольного пласта; кроме них существуют еще и другие. Необходимо также напомнить, что даже незначительное содержание в пласте угля с ясно выраженными, отступающими от общего качества свойствами может оказать влияние на общий характер продукта. Поэтому характер каменного угля, как и его химический состав, необыкновенно колеблется. Прямого соотношения между тем и другим, однако, не существует, а потому попытки классифицировать каменный уголь сделаны на основании лишь свойств, существенных для технического его применения. В этом отношении приводимая ниже классификация Грунера считается весьма пригодной для германских условий *).

В основу этого подразделения положен, в первую очередь, характер получающегося при горении пламени. В зависимости от величины последнего различают длинно- или коротко-пламенные угли. Так как пламя есть нечто иное, как горящий газ, то характер его находится в тесной связи с родом и количеством выделяемых углем при нагревании газов, или, короче говоря, с количеством летучих составных частей, которые в свою очередь находятся в обратном отношении к количеству так наз. коксового остатка, т.е. остатка нелетучих веществ, получаемых при нагревании угля без доступа воздуха. Если выделяется много газов, в остатке получается мало кокса; поэтому уголь, дающий при исследовании (в тигле) большое количество кокса, будет короткопламенным и наоборот. Часто уголь по этому признаку называется „бедным“ или же „богатым“ газами.

Подобная характеристика угля находится в известной связи с элементарным составом: кислород и водород (в особенности свободный H) имеют большее влияние на выход газов, нежели углерод. При грубом сопоставлении можно сказать, что, чем больше в угле имеется свободного водорода, тем больше будет углеводородов в продуктах перегонки, и тем более светящимся и коптящим будет пламя.

В приведенной выше классификации углей принято во внимание и второе технически важное их свойство, именно: количество и характер коксового остатка, так как различные угли обладают в совершенно различной степени свойством плавкости при нагревании. Некоторые угли при нагревании размягчаются до почти жидкого состояния и, разлагаясь, выделяют газы. Это

*) Ею пользуются и в СССР. Ред. перев.

Типы каменного угля.

Т и п.	Элементарн. состав чи- стого угля %	Свобод- ный водород %	Колич. кокса после су- хой пере- гонки %	Характер коксового остатка.	Количество выделяюще- гося газа и характер пламени.	Предста- витель типа.
Сухой (песчаный) уголь	75—80 С 5,5—4,5 Н	2,5—3	50—60	Порошкообраз- ный, в лучшем случае слип- шийся, уд. вес 1,25	50—40 длиннопла- менный.	Верхне- Силезский уголь.
Пламенный уголь.	19,5—15,5 О					
Жирный уголь (Спекающийся) Газовый уголь	80—85 С 5,8—5,0 Н 14,2—10 О	3,7—4	60—80	Сплавленный, сильно вспучен- ный. Уд. вес 1,28—1,3	40—32 длиннопла- менный.	Саарские и Рурские угли
Жирный уголь (Спекающийся) Кузнечный уголь	84—89 С 5,5—5 Н 10,5—6 О	ок. 4,2	68—74	Сплавленный средней проч- ности. Уд. вес 1,30	32—26 пламя сред- ней длины.	Рурский уголь.
Жирный уголь (Спекающийся) Коксовый.	88—91 С 5,5—4,5 Н 6,5—4,5 О	4,0—4,7	74—82	Сплавленный очень прочный Уд. вес 1,3—1,35	26—18 короткопла- менный.	Рурский уголь.
Тощий уголь (Антрацитный уголь и антра- цит)	90—95 С 4,5—2 Н 5,5—3 О	3,8—1,5	82—92	Слегка слип- шийся порошко- образный. Уд. вес 1,35—1,41	18—8 весьма ко- роткопла- менный.	Вестфальские и саксонские антрациты.

газообразование вспучивает сплав и делает его пузыристым: коксовый остаток получается тогда ноздреватым. Чем большей вязкостью обладает сплав, тем меньше проявляется такая вспучиваемость и тем компактнее получается кокс. Сплавление угля называется „спеканием“, так как у обладающих таким свойством углей плавящиеся частицы сливаются вместе, связывают „спекают“ соседние частицы между собой, вследствие чего образуется цельная однородная скоксовавшаяся масса (лепешка). Такой уголь называется „спекающимся“.

Полуспекающийся уголь не обнаруживает настоящей плавкости: частицы коксового остатка лишь слегка спеклись. Между перечисленными двумя видами имеются и промежуточные формы. Кроме того существуют еще угли, которые не только не спекаются, но, вообще, при нагревании не изменяются и часто даже рассыпаются в порошок; частицы такого угля очень слабо соединены друг с другом; он потому называется „песчаным“.

Таблица 65. Химический состав и тепло

Состав. Г. Бунте и П. Эйт

№№ по рядку	ОБОЗНАЧЕНИЕ	Состав воздушного сухого угля; в 100 частях угля содержится:					
		Углерода C	Водорода H	Кислоро- да и азо- та O и N	Серы S	Воды W	Золы
А. Рурский уголь:							
1	Бикефельд	85,63	4,04	3,56	1,99	0,80	3,98
2	Бонифациус	79,60	4,23	6,77	1,71	1,09	6,60
3	Консолидацион	81,82	4,85	6,12	0,96	1,14	5,11
4	Дальбуш	69,49	4,23	6,37	0,85	2,07	16,99
5	Данненбаум	85,18	4,38	4,39	1,06	1,84	3,15
6	Эвальд	79,27	5,13	10,36	0,63	2,18	2,43
7	Фридрих Эрнестине	80,59	4,94	6,85	1,12	1,54	4,96
8	Фрёллихе Моргензонне	89,27	4,41	2,74	1,25	0,70	1,63
9	Генерал	81,96	4,81	6,62	1,57	1,42	3,62
10	Граф Бейст	79,05	4,93	10,52	1,62	0,59	3,29
11	Граф Мольтке	75,25	4,54	6,72	1,58	1,51	10,40
12	Горде	80,08	3,68	4,11	1,49	0,80	9,84
13	Голландия	83,37	4,77	5,00	1,01	0,99	4,86
14	Лотарингия	82,63	4,55	6,22	1,02	1,49	4,09
15	Маттиас Стиннес	81,65	4,49	4,02	1,53	1,28	7,03
16	Монт-Зени	66,20	4,30	7,43	1,70	2,50	17,87
17	Обергаузен	79,30	4,36	4,66	0,96	0,57	10,15
18	Плуто	80,97	5,05	9,27	0,41	1,52	2,78
19	Реклинггаузен	81,22	5,11	6,32	1,43	1,44	4,48
20	Шамрок	82,36	4,79	3,63	1,19	1,10	6,93
21	Виктория Маттиас	80,72	4,80	8,66	1,56	0,98	3,28
22	Фолмонд	79,76	4,77	5,44	1,30	0,92	7,81
23	Вестенде	81,36	4,76	3,33	1,53	1,18	7,84
24	Цольферейн	79,77	4,75	5,68	1,86	1,64	6,30
В. Саарский уголь:							
1	Дудвейлер	78,26	5,11	8,57	0,97	1,32	5,77
2	Франкенгольц	77,40	5,03	7,90	1,26	1,99	6,42
3	Фридрихсталь	76,20	4,98	9,28	1,11	2,03	6,40
4	Гейниц	70,27	4,64	9,61	0,78	2,24	12,46
5	Фон дер Гейдт	69,07	4,21	10,93	1,12	3,90	10,77
6	Св. Ингберт	81,49	4,99	8,31	0,65	1,73	2,83
7	Итценплитц	75,11	4,85	10,68	1,05	3,61	4,70
8	Король	76,69	5,20	8,05	2,10	1,21	6,75
9	Кольваальд	73,48	5,03	10,86	0,93	4,05	5,65
10	Пюттлинген	68,67	4,57	10,80	0,80	3,93	11,23
11	Реден	72,98	5,06	11,30	0,99	3,45	6,22
С. Силезский уголь:							
1	Дейтшлянд (Готтесберг)	71,90	4,56	17,37	1,15	1,58	3,44
2	Виктор	81,12	4,24	4,93	1,23	1,65	6,83
3	Гьюдо	77,79	4,85	10,07	0,57	1,67	5,05
4	Королева Луиза	70,60	4,30	8,77	1,57	2,28	12,48
5	Матильда	78,31	4,70	9,87	0,75	2,05	4,32
6	Паулу	73,96	4,40	15,16	1,41	1,95	3,12
Д. Саксонский уголь:							
1	Кайзергрубе Герсдорф бл. Ольниц	71,45	4,76	10,06	1,30	8,91	3,52
2	Соединенн. Фельдт Боква-Гонхедорф	74,63	4,97	9,60	1,80	3,50	5,50
3	Цвикау-Обергондорф Вильгельмшахт	75,95	5,35	11,17	0,63	3,68	3,22

производительность немецкого каменного угля.

в е р (Н. Bunte и Р. Eitner).

Горючих вещ. в 100 ч. угля	Состав безводного и безазольного вещества в 100 частях				100 частей угля дают:			Расчитанная теплопроизвод.	Полученная калориметр. путем теплопроизвод. топлива	Полученная калориметр. путем теплопроизвод. горюч. вещества
	Углерода С	Водорода Н	Кислорода и азота О и N	Серы S	Выход кокса	Твердого углерода	Летучих веществ			
95,22	89,93	4,24	3,74	2,09	85,97	81,99	13,23	8024	8077	8486
92,31	86,23	4,59	7,37	1,20	82,27	75,67	16,64	7467	7537	8172
93,75	87,27	5,17	6,53	1,03	75,15	70,04	23,71	7828	7827	8370
80,94	85,85	5,23	7,87	1,05	73,10	56,11	24,83	6633	6618	8191
95,01	89,65	4,62	4,62	1,11	77,12	73,97	21,04	8026	8080	8516
95,39	83,10	5,38	10,86	0,66	—	—	—	7533	7590	7971
93,50	86,19	5,28	7,33	1,20	70,08	65,12	29,38	7731	7736	8283
97,67	91,40	4,51	2,81	1,28	85,18	83,55	14,12	8433	8441	8646
94,96	86,31	5,07	6,97	1,65	70,54	66,92	28,04	7824	7840	8265
96,12	82,24	5,13	10,95	1,68	74,43	71,14	24,98	7488	7486	7792
88,09	85,43	5,15	7,63	1,79	73,90	63,50	24,59	7199	7236	8225
89,36	89,62	4,12	4,59	1,67	86,16	76,32	13,04	7435	7482	8379
94,15	88,55	5,07	5,31	1,07	78,82	73,96	20,19	7973	7900	8308
94,42	87,52	4,82	6,58	1,08	76,28	72,19	22,23	7804	7840	8313
91,69	89,05	4,90	4,38	1,67	78,73	71,70	19,99	7800	7842	8560
79,63	83,14	5,40	9,33	2,13	71,83	53,96	25,67	6368	6424	8086
89,28	88,82	4,88	5,22	1,08	82,11	71,96	17,32	7539	7520	8426
95,70	84,60	5,28	9,70	0,42	—	—	—	7688	7742	8099
94,08	86,33	5,43	6,72	1,52	71,38	66,90	27,18	7859	7871	8376
91,97	89,55	5,21	3,95	1,29	78,46	71,53	20,44	7953	7978	8682
95,74	84,31	5,01	9,05	1,63	73,74	70,46	25,28	7650	7637	7983
91,27	87,39	5,23	5,96	1,42	77,56	69,75	21,52	7674	7679	8420
90,98	89,43	5,23	3,66	1,68	80,27	72,43	18,55	7881	7907	8699
92,06	86,65	5,16	6,17	2,02	73,33	67,03	25,03	7670	7646	8316
92,91	84,23	5,50	9,22	1,05	65,49	59,72	33,19	7572	7538	8122
91,59	84,51	5,50	8,62	1,37	60,80	54,38	37,21	7461	7463	8166
91,57	83,21	5,45	10,13	1,21	60,83	54,43	37,14	7296	7343	8032
85,30	82,38	5,44	11,27	0,91	68,59	56,13	29,17	6696	6709	7881
85,33	80,95	4,93	12,81	1,31	61,70	50,93	34,40	6424	6478	7619
95,44	85,38	5,23	8,71	0,68	68,46	65,63	29,81	7752	7798	8181
91,69	81,92	5,29	11,65	1,14	63,72	59,02	32,67	7108	7170	7850
92,04	83,32	5,65	8,75	2,28	61,07	54,32	37,72	7475	7571	8233
90,30	81,37	5,57	12,03	1,03	60,21	54,56	35,74	7016	6989	7766
84,84	80,94	5,39	12,73	0,94	64,95	53,72	30,12	6492	6533	7729
90,33	80,79	5,60	12,51	1,10	62,36	56,08	24,25	6974	6971	7740
94,98	75,70	4,80	18,29	1,21	65,73	62,29	32,69	6536	6627	6987
91,52	88,64	4,63	5,39	1,34	81,46	74,63	16,89	7643	7646	8365
93,28	83,29	5,20	10,80	0,61	—	—	—	7349	7429	7983
85,24	82,83	5,04	10,29	3,84	71,68	58,70	26,54	6671	6662	7837
93,02	83,64	5,02	10,54	0,80	67,82	63,50	30,13	7356	7414	7931
94,93	77,91	4,64	15,97	1,48	64,19	61,07	33,86	6739	6804	7180
87,57	81,59	5,44	11,49	1,48	59,75	56,23	31,34	6782	6750	7769
91,00	82,00	5,46	10,55	1,99	—	—	—	7162	7169	7901
93 10	81,58	5,74	12,00	0,68	—	—	—	7292	7299	7684

Химический состав и теплотворная способность некоторых русских углей

№№ по порядку	Наименование	В 100 частях угля					В 100 ч. безводного угля					В 100 ч. органич. вещ.				Примечания			
		Влажность	Углерод	Водород	Сера	Зола	Кокс	Углерод	Водород	Кислород и азот	Сера	Зола	Теплопро-изв. в кал.	Углерод	Водород		Кислород и азот	Кокс	
1	Донецкий бас.																		
1	Рубежанский рудн.	6,93	—	—	2,69	3,84	57,83	71,02	5,02	17,51	2,90	4,0	6723	77,10	5,39	17,57	60,38	угли 1—4	
2	"	7,24	—	—	0,80	2,05	56,33	75,35	5,12	16,48	0,85	2,20	7128	77,65	5,26	17,09	60,37	сухие длинно-	
3	Амчанский "	7,44	—	—	3,55	10,45	64,23	66,26	4,32	14,37	3,82	11,23	6111	78,00	5,30	16,70	59,91	плав. Амси-	
4	Сербиновск. "	2,63	—	—	0,16	4,25	64,61	73,60	5,27	16,61	0,17	4,36	7010	77,08	5,52	17,39	60,93	чанск. групп.	
5	Ореховский "	2,10	—	—	1,50	2,97	66,52	76,93	4,65	13,89	1,53	3,00	7213	80,57	4,88	14,55	66,42		
6	Успенский "	1,47	—	—	0,67	3,45	68,10	72,28	3,46	20,06	0,70	1,50	6163	75,44	3,61	20,95	67,85		
7	Голубовский "	4,38	—	—	0,47	1,10	62,58	78,90	4,08	15,38	0,49	2,15	7075	80,22	4,15	15,63	64,81		
8	"	4,51	—	—	0,32	4,80	62,80	75,40	3,87	15,33	0,33	5,40	6724	80,00	4,11	15,89	63,82	5—10 жирн.	
9	Михайловск. "	1,68	—	—	0,14	2,78	62,82	74,69	5,43	16,87	0,15	2,86	7164	77,00	5,60	17,40	62,83	плавильные	
10	Голубовский "	4,45	—	—	0,56	1,38	62,13	78,50	4,07	15,44	0,58	1,40	7069	80,08	4,16	15,76	64,60		
11	Вольдинск. "	1,10	—	—	1,20	3,16	69,40	77,42	4,11	14,05	1,22	3,20	7325	81,02	4,31	14,67	70,00	11—12 ку-	
12	Софийский "	2,03	—	—	1,62	6,76	70,01	73,96	4,47	12,92	1,66	7,00	6928	80,97	4,87	14,16	68,99	нежные	
13	Петровский "	1,34	—	—	2,50	8,80	82,67	76,57	3,40	8,56	2,54	8,93	6869	86,50	3,95	9,55	83,54	13—16 жир-	
14	Саяновск. "	0,86	—	—	0,61	2,00	80,67	83,01	3,70	11,27	0,62	2,02	7484	85,26	3,80	10,94	80,64	ные с коротк.	
15	Богоуховск. "	1,10	—	—	нет	2,47	81,33	83,65	4,41	9,44	нет	2,50	7857	85,90	4,52	9,68	81,78	плавильн. —	
16	Домоватск. "	1,88	—	—	1,20	4,20	81,86	78,41	2,48	12,61	1,22	4,28	6981	83,08	3,68	13,24	83,76	коксовые	
17	Воскресенск. "	1,82	—	—	ca.	2,35	89,00	84,58	4,88	7,96	ca.	2,40	8154	86,65	5,01	8,34	90,32	17—21 тощ.	
18	То же русск. кардиф	1,02	—	—	0,18	2,10	89,62	84,58	4,88	8,23	0,19	2,12	8143	83,58	5,00	8,42	90,51	или антра-	
19	"	1,39	—	—	3,04	9,18	86,96	76,00	4,37	8,28	3,08	9,27	7360	86,74	4,98	8,28	89,06	цитные	
20	"	1,14	—	—	1,13	4,46	88,73	81,72	4,71	7,58	1,15	4,50	7882	86,40	5,00	8,60	90,34		
21	"	1,54	—	—	ca.	1,48	89,19	88,02	5,05	5,46	ca.	1,51	8597	89,37	5,13	8,60	90,34		
22	Хрустальск. рудн.	1,93	—	—	1,40	4,13	90,27	88,68	1,41	4,28	1,43	4,20	7463	94,00	1,49	4,51	97,55		
23	Краснокутск. "	2,23	—	—	1,20	4,70	94,90	91,03	2,56	2,42	1,23	2,76	8133	94,82	2,66	2,52	97,05		
24	Городищенск. "	2,99	—	—	2,93	4,60	94,00	86,60	2,37	2,23	3,00	7,80	7680	93,92	2,57	3,51	96,63		
25	М.-Николаевск. "	2,89	—	—	1,60	5,20	92,20	86,01	2,83	7,16	1,65	5,35	7366	89,26	3,04	7,70	94,58	22—25 ан-трациты	

Данные проф. К. В. Кирша для хороших сортов русского технического топлива

Наименование	Содержан. органических частей в %			Сера S %	Зола A %	Влага W %	Всего балласта $B = S + A + W$	Теплотвор. способн. в б. кал.	
	C	H	O+N					Q _{ор-ган.}	Q _{р-б.}
I Донецк. кам. угл:									
1. Лисичанский	80,0	5,7	14,3	2,0	5,0	5,0	12,0	7600	6700
2. Голубовский	82,3	5,5	12,2	2,0	5,0	5,0	12,0	7700	6800
3. Алмазный	87,0	5,0	8,0	2,0	5,0	5,0	12,0	8100	7100
4. Тощие	93,2	3,8	3,0	2,0	5,0	5,0	12,0	8550	7550
5. Хрустальский антрацит	95,0	2,5	2,5	2,0	5,0	5,0	12,0	8350	7360
6. Грушевский	97,0	1,5	1,0	2,0	5,0	5,0	12,0	8200	7200
II Уральские:									
1. Среднеуральский	75,0	4,8	20,2	1,5	15,0	16,0	32,5	6800	4500
2. Козеловский	88,0	4,9	7,1	4,0	18,0	6,0	28,0	8200	6000
III Кузнецк. (Сибирь):									
1. Колчугинский	84,0	5,5	10,5	1,0	4,5	6,5	12	8050	7070
2. Суджинский	90,8	4,4	4,8	0,5	8,5	8,0	17	8460	7000
IV Кавказский:									
(Кутаисской губернии и Кубан- ской области)	71,7	5,75	22,55	на абсолют. сух. вещ. 1—2 7—18		—	—	7350	—

Между величиной выхода кокса и спекаемостью существует известная связь. Угли, дающие после сгорания наибольший и наименьший остаток (кокс) совершенно не обнаруживают плавкости. Самые молодые и наиболее богатые газом угли, а также тощие антрацитовые, как и сам антрацит, не спекаются. Между элементарным составом угля и количеством получаемого после перегонки кокса, как равно характером последнего не существует какой-либо определенной или закономерной зависимости. Два сорта угля одного и того же химич. состава могут давать совершенно разный выход кокса и в смысле спекания обнаружить совершенно разные свойства. Уголь, который по результатам коксования, должен был бы быть причислен к группе кузнечных углей, может оказаться по характеру газовым. Саарские угли, напр., дают по всем типам гораздо меньший выход кокса, нежели указано в таблице. В виду этого, данными таблицы можно пользоваться только с известным ограничением. Тем не менее, она представляет собой хороший обзор свойств различных типов угля.

Свойства, обнаруживаемые углем при высокой температуре, конечно, весьма важны для технического его применения. Различные типы пригодны для разных целей, что и указано в таблице обозначениями: „кузнечный уголь“, „спекающийся уголь“, „газовый уголь“ и т. д. Типы I и V пригодны для пламенных печей, для топок паровых котлов и для домашних очагов. Чем меньше при сжигании количество коксовых остатков, тем меньше жара концентрируется на колосниковой решетке и тем незначительнее затруднения, вызываемые перегреванием колосников. Длиннопламенный песчаный уголь, „газопламенный“, наиболее пригоден для газогенераторов, тощий же антрацит—для домашнего употребления, для шахтных печей, и, особенно, для генераторов газовых двигателей. С повышением склонности угля к спеканию растут и неудобства его применения в газогенераторах стекольных и прочих печей, но зато этот уголь весьма ценен для других целей. Самый богатый содержанием газообразных продуктов уголь, обнаруживающий притом известное спекание и дающий, следовательно, кокс известной прочности (спекающийся уголь) применяется как газовый уголь. Для кузнечного горна, требующего в сильной степени компактного, но не слишком трудно воспламеняющегося топлива, применяются сорта угля с меньшим выходом газообразных продуктов и большим твердого остатка (кокса), тогда как уголь для коксового производства должен обладать максимальным выходом кокса в связи с наибольшей спекаемостью.

Само собой разумеется, что между этими типичными категориями существуют и переходные сорта, но кроме того имеются виды угля, которые по совокупности свойств нельзя подвести ни под один из перечисленных классов. Далее нужно заметить, что смешением двух типов, из которых каждый в отдельности не удовлетворяет какому-либо специальному назначению, можно составить материал с требуемыми качествами. К этому часто прибегают при коксовом производстве, но нередко, и не без пользы, также в газогенераторном деле.

Состав каменного угля. Зола и содержание воды. Подразделение на типы содержит уже данные о пределах, в которых колеблется состав каменного угля. На предыдущих страницах мы привели составленную Бунте и Эйтнером (Bunte u. Eitner) таблицу, в которой даны составы известных сортов угля.

Относительно содержания в угле серы нельзя сказать ничего определенного; у некоторых сортов ее содержание довольно высоко. Подробнее см. в упомянутой таблице.

Содержание золы в каменном угле весьма изменчиво; оно увеличивается еще примесью пустых пород, которых теперь в угле содержится больше, чем перед войной. Чаще всего содержание золы колеблется от 8 до 15%, нередко и больше. Мытый уголь редко содержит меньше 4% золы, обычно же от 4—8%. По своему характеру зола приближается к глинам и обладает весьма непостоянным составом; к тому еще присоединяются другие минеральные примеси, в особенности серный колчедан. Зола, если она не плавится, остается порошкообразной и легко удаляется, но это имеет место, когда точка

плавления золы очень высока, выше 1500°C , напоминая в этом отношении огнеупорную глину. Уголь с подобной золой ценится особенно высоко, но весьма редко встречается. Примеси кварца, полевого шпата, слюды и окиси железа делают золу более легкоплавкой, следствием чего происходит то, что зола сплавляется в вязкие комья, которые застывают в более холодной части топки или газогенератора. Эти застывшие комья называются „шлаками“. Затруднения, причиняемые последними, значительно уменьшаются, если они легкоплавки (точка плавления ниже 1200°). В особых случаях шлаки можно сделать более легкоплавкими путем примешивания к углю извести.

Выше уже было указано, что каменный уголь отличается меньшим содержанием воды в сравнение с другим твердым горючим материалом.

Влажность угля при выходе из шахты редко превышает 3% и, обычно, колеблется между 2—3. Исключение составляет самая молодая порода (лесной уголь), в которой влажность выше и доходит до 10%.

Теплотворная способность чистого вещества каменного угля, т. е. без золы и воды, сама по себе высока, вследствие незначительного содержания кислорода, но еще усиливается благодаря малому содержанию воды. Уголь, бывший под дождем, может, конечно, содержать и большее количество влаги. Равным образом получающаяся после мокрого обогащения угольная мелочь часто содержит внушительное количество влаги, нередко доходящее до 8—10%.

Хранение угля и самовозгорание его. Некоторые сорта угля имеют характер ненасыщенных соединений: при обработке бромом они поглощают значительные количества этого реактива; равным образом увеличиваются в весе при хранении на открытом воздухе, поглощая кислород. Разные сорта угля обладают этим свойством в разной степени. Сорта, имеющие сильную склонность к окислению, теряют, вследствие изменения на воздухе, значительную степень ценности не только потому, что при этом страдает их теплотворная способность, но, главное, потому, что могут, совершенно потерять свойство спекаемости. В таких случаях имеет место и уменьшение вещества, но не в таком объеме, как об этом иногда заявляли. На ряду с окислением, выражающемся в поглощении кислорода молекулами угля, происходит и медленное горение, ведущее к образованию углекислоты. Это обстоятельство вызывает потерю вещества, едва заметную при обыкновенной температуре, но все более и более проявляющую себя с повышением ее. Но медленное окисление выделяет тепло так же, как и собственно горение, сопровождаемое проявлением пламени; к тому еще присоединяется минимальная теплопроводность угля. Выделяемое внутри кучи при медленном окислении незначительное количество тепла, не излучается и может повысить температуру до воспламенения угля. Воздушная тяга благоприятствует этому. А потому угольные ямы должны быть снизу закрыты и открываться только по мере надобности. Постоянные наблюдения температуры внутри угольных ям дают возможность предупреждать самовозгорание.

5. Жидкое топливо.

Применяемые в промышленности жидкие горючие материалы бывают двух родов:

1. Нефть или продукты ее переработки.
2. Каменноугольная и буро-угольная смола, а также продукты, получаемые от ее переработки.

На топливо идут более дешевые материалы, как сырая нефть, сырая смола или же те из продуктов переработки, которые мало или совсем непригодны для других целей. Сюда относятся получаемые при средних температурах погоны нефти и буроугольной смолы, кипящие выше точки кипения бензина и ниже фракции, идущих в переработку на смазочное масло; также остатки от перегонки (нефтяные остатки, мазут). При переработке каменноугольной смолы на топливо идут масла, остающиеся после добывания бензола, толуола, ксилола, нафталина и антрацена, главным образом, так называемое „антраценовое масло“.

Горючие масла, если не считать содержащейся в смоле влаги, заключают в себе лишь следы воды. В свежесдобытой смоле, особенно в генераторной, часто содержится значительное количество воды. Отстаивание в ямах, снабженных подогревающими змеевиками, приводит к ее отделению; зимнее вымораживание еще скорее ведет к цели.

Количество золы у жидкого топлива тоже весьма мало, если только смола не засорена пылью. (Определение: растворить в бензине и фильтровать).

Поэтому жидкое топливо отличается высоким содержанием горючих веществ.

Состав горючих веществ жидкого топлива довольно разнообразен. Нефть содержит около 85% С, 13% Н и 2% О, N, S. Подобный же состав оказывается и у смолы из бурого угля. Каменноугольная же смола содержит 90% С и 10% Н.

Теплотворная способность колеблется сравнительно мало: нефтяные продукты дают в среднем 10.000 кал.; смола: буроугольная — 9800, каменноугольная—9000.

Для оценки жидкого топлива важны также: его точка вспышки, точка горения и точка воспламенения. Под точкой вспышки понимают температуру, при которой масло, будучи постепенно нагрето, выделяет столько горючих паров, что при приближении огня дает на поверхности короткую вспышку. При точке же горения выделение горючих паров столь велико, что зажженное масло продолжает гореть. Наконец под точкой воспламенения подразумевают такую температуру, при которой масло само, без соприкосновения с пламенем, загорается на воздухе. Температура воспламенения является самым важным свойством для сжигания. Эта точка весьма различна у разных масел и лучше всего характеризует сорт масла. В этом признаке обнаруживается лучше всего природа химического состава. Нефть воспламеняется около 380°, а каменноугольное масло при 580°.

Далее важно содержание сажи и копоти (см. выше), а также постоянство горючего при высокой температуре. Поименованные примеси, как равно склонность к разложению, вызывают засорение трубопроводов, форсунок и т. п. У дистиллятов эти неудобства выражены в меньшей степени.

Некоторую роль играет также вязкость жидкого топлива, так как его приходится передавать по трубам и форсункам. Она не должна быть чрезмерно высокой. Слишком вязкое горючее, как напр. смола, может быть приведено к достаточной текучести путем соответственного подогревания.

ЛИТЕРАТУРА ПО ТОПЛИВОВЕДЕНИЮ:

- H. Bunte. Zum Gaskursus. Manuskriptdruck zu beziehen durch Gasinstitut, Techn. Hochschule. Karlsruhe i. B.
- E. Graefe. Technologie der Brennstoffe. Dresden, Th. Steinkopff. 1925 г.
- G. Keppeler. Brennstoffe und ihre Verbrennung. München, R. Oldenbourg 1922 г.
- Le Chatelier. Industrielle Heizung. Leipzig Ak. Verlagsges. 1922 г.
- H. Menzel. Theorie der Verbrennung, Dresden, Th. Steinkopff. 1924 г.
- B. Neumann. Chem. Technologie der Heiz- und Leucht-Stoffe. Ergänzungswerk zu Muspratt. I том, I полухтом. Braunschweig, Vieweg u. Sohn, 1917 г.
- Strache und Lant. Kohlenchemie, Entstehung, chemisches Verhalten u. Untersuchung der Kohlen, Leipzig, Akad. Verlagsges. 1924 г.
- A. Winter. Feste Brennstoffe, München 1922 г.
- F. Wirth. Brennstoffchemie, Berlin E. Stilke 1922 г.

Г Л А В А 5.

Производство газа.

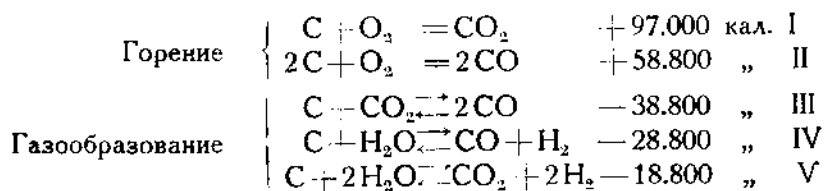
Инж. О. Вольф. (Dipl. Ing. O. Wolff).

I. Процессы в газогенераторе.

Газогенератор—это выложенная огнеупорным припасом шахта, в которой загруженное сравнительно высоким слоем твердое топливо превращается в газ при помощи проходящего воздуха, отчасти с примесью пара.

Загружаемое сверху топливо сначала подвергается сушке поднимающимися снизу, из слоя горения, горячими газами, под действием которых испаряется влага; затем оно поступает в зону сухой перегонки, где происходит разложение твердого горючего с выделением летучих веществ—газов и паров—и образованием после этого твердого остатка: богатого углеродом кокса. Последний, опускаясь ниже, попадает в зону „газообразования“, где, собственно, и происходит превращение остатков от сухой перегонки в горючие газы. Здесь, как предполагают, углерод сначала соединяется с кислородом воздуха в углекислый газ, выделяя при этом тепло; затем при соприкосновении с раскаленным углем отщепляет кислород и переходит в окись углерода. Одновременно с этим вдуваемый в топку водяной пар вступает в реакцию с раскаленным углеродом, образуя водород и окись углерода. Этот процесс поглощает тепло. Таким образом, регулируя количество пара и воздуха, а также скорость их истечения, можно установить самую благоприятную для образования газа, температуру.

Все приведенные реакции, имеющие место в процессе газообразования, протекают по следующим химическим и термохимическим формулам:



Реакции I и II происходят с выделением тепла и могут рассматриваться, как процесс горения; реакции же III, IV и V—эндотермические и имеют место лишь при поглощении тепла. Они могут быть рассматриваемы, как реакции газообразования в более тесном смысле.

В пределах температуры, в которых происходят генераторные процессы, реакции III, IV и V протекают не полностью. Они обратимы и, потому, обозначаются двойной стрелкой $\rightleftharpoons$. Они протекают в смысле читаемых слева направо уравнений не до конца, а только до известного предела. Поэтому мы в газе находим все составные части, т.е. для III : CO_2 и CO

„ IV : H_2O , CO и H_2

„ V : H_2O , CO_2 и H_2

Соотношение количеств этих составных частей отвечает предельному состоянию, т.е. состоянию „равновесия“. А это состояние определяется существующей в генераторе температурой: чем она выше, тем меньше остается элементов, указанных в левой части уравнений, и тем больше нарастает в правой.

Для реакции III учение о равновесии гласит, что при постоянной температуре:

$$\frac{C_{\text{CO}}^2}{C_{\text{CO}_2}} = K$$

где C_{CO} и C_{CO_2} обозначают находящиеся в равновесии концентрации, а K возрастающую с увеличением температуры постоянную. Последняя измерена Будуардом (Boudouard)¹⁾. Клеман (Clement)²⁾ нашел для нее другие значения. Ряд дальнейших исследований³⁾, однако, показал, что данные Будуарда в общем правильны. При пользовании ими следует принять во внимание, что образование CO в смысле уравнения III сопровождается увеличением объема, поэтому отношение $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ в газе, образовавшемся от восстановления чистой CO_2 , совершенно иное, нежели в газе, полученном при помощи содержащем 21% O_2 воздуха т.е. генераторном газе. Вычисленные таким образом данные собраны в таблице 66.

Таблица 66.

Температура °C	Состав газов в состоянии равновесия				
	Генераторный газ из чистой CO_2		Генераторный газ, полученный при помощи воздуха, следовательно, с содержанием 21% O_2 и 79% N_2		
	% CO_2	% CO	% CO_2	% CO	% N_2
450	97,8	2,2	19,2	2,0	78,8
500	94,6	5,4	17,1	6,4	76,5
550	88,0	12,0	14,1	11,5	74,4
600	76,8	23,2	10,1	18,1	71,8
650	60,2	39,8	6,1	24,7	69,2
700	41,3	58,7	3,1	29,4	67,5
750	24,1	75,9	1,5	32,2	66,3
800	12,4	87,6	0,6	33,7	65,7
850	5,9	94,1	—	34,7	65,3
900	2,9	97,1	—	34,7	65,3
950	1,23	98,77	—	34,7	65,3
1000	0,7	99,3	—	34,7	65,3

1) Compt. rend. 128, 824 и 1522 (1899 г.), 130, 132 (1900 г.). Bull. soc. chim. 21, 713 (1899 г.), 23, 137 (1900 г.).

2) Un. of Illinois. Bull. 30 (1909 г.).

3) Mayer u. Jacoby. Journ. f. Gasbel. 52, 282. (1909 г.). — Rhead, u. Wheeler. Journ. Chem. Soc. 1910 г., 2178 — Schraube. Diss., Berlin. T. H. (1911 г.).

Так как CO_2 не горюч и не сообщает, потому, газу никакой теплотворности, следует направлять все старания к тому, чтобы, по возможности, понизить в газе содержание CO_2 .

Эти данные показывают, что на основании равновесия уже при 800° должен был бы получиться свободный от CO_2 газ. На практике этого, однако, не бывает. Чтобы установилось равновесие, требуется известное время, которое при температурах ниже 800° даже довольно значительно, а потому, для достижения равновесия при 800° , не достаточно то время, в течение которого проходящий сквозь шахту генератора горючий газ находится в соприкосновении с раскаленной поверхностью топлива. Лишь при 1000° скорость обменного разложения становится столь значительной, что равновесие устанавливается в несколько секунд. Таким образом, ниже 1000° состав газа отвечает равновесию, соответствующему более низкой температуре, чем та, которая фактически господствует в слое топлива. На основании этого можем утверждать, что состав генераторного газа тем ближе соответствует равновесию, при существующей в генераторе температуре, чем горячее ход генератора и чем дольше газы находятся в соприкосновении с раскаленным топливом.

Сюда прибавляется еще одно существенное обстоятельство: скорость обменного разложения в сильной степени зависит еще от характера топлива и получаемого после сухой перегонки остатка. Полученные при низкой температуре остатки, особенно от более молодых видов топлива, проявляют значительно высшую активность к реакции, чем образовавшиеся при высокой температуре (газовый кокс или кокс из копей). Их поведение находится в тесной связи со скоростью горения, которая, в свою очередь, зависит от температуры воспламенения. Последняя найдена К. Бунте и Кёльмелем ¹⁾ (Kölmele) для некоторых остатков от сухой перегонки топлива и выражается в следующих цифрах:

Для древесного угля	252°	Ц.
„ полукокса	395°	„
„ газового кокса	505°	„
„ кокса из коксовых заводов	640°	„

Подобным же образом изменяется и скорость, с которой, при прочих равных условиях, CO_2 восстанавливается в CO у различного топлива ²⁾. Более способное к реакции топливо (дрова, торф) требует для установления желаемого равновесия с высоким содержанием CO менее длительного пребывания в генераторе, или более низкого слоя и меньшей поверхности, нежели слабо активный к реакции материал (каменный уголь).

Интересным выводом из этой закономерности является процесс получения водяного пара по Дельвику (Dellwik) (см. стр. 420). При этом процессе воздух во время горячего дутья прогоняется с такой скоростью, что, несмотря на поднимающуюся до 1200° температуру, при которой CO_2 никак не может оказаться в состоянии равновесия, все-таки выделяется преимущественно CO_2 . Этот факт является блестящим доказательством влияния скорости прохождения на состав генераторного газа.

¹⁾ Gas und Wasserfach 65, 592 (1922 г.).

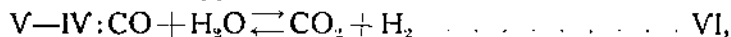
²⁾ Brennstoffchemie 4, 43 (1923 г.)—см. также относительно влияния сгораемости угля на ход генератора: Kogevaar, Stahl und Eisen, 1923 г., 431.

Для газования в присутствии водяного пара, где имеют значение оба уравнения—IV и V, мы имеем следующие условия равновесия:

$$\text{Для уравнен. IV: } \text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2 - K_{IV} = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{Для уравн. V: } \text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 - K_V = \frac{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^2}{C_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

Оба состояния равновесия в тех пределах температур, где они господствуют, резко не разграничены. Но в общем можно сказать, что V преобладает при более низкой, а IV при более высокой температуре. Оба состояния существуют одновременно и связаны уравнением



для которого действительно равновесие:

$$K = \frac{K_{IV}}{K_V} = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}}$$

Это равновесие имеет место только в газовом пространстве и в более тесном смысле обозначается как „равновесие водяного газа“, ибо оно лежит в основе образования последнего. Только что упомянутое состояние равновесия, в свою очередь, связано с приведенным выше состоянием: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ в том смысле, что при достаточном промежутке времени составные части равновесия водяного газа CO_2 и CO приходят в равновесие с углеродом.

Равновесие водяного газа тщательнее всего измерено Ганом ¹⁾ (Hahn). На его данных основаны вычисления Габера ²⁾ (Haber), который дает следующие величины для K.

Температура в °C	K	Температура в °C	K
727	0,68	1327	2,92
927	1,34	1427	3,31
1027	1,73	1527	3,69
1127	2,12	1627	4,09
1227	2,52	1727	4,45

Отсюда следует, что приблизительно около 840° K равняется 1. При этой, следовательно, температуре вода и CO_2 являются окислителями одинаковой силы ³⁾. При более высокой температуре CO_2 превосходит в этом отношении воду, ниже—наоборот.

Для выяснения вопроса, в какой мере на практике устанавливается равновесие водяного газа, до сих пор еще являются авторитетными иссле-

¹⁾ Z. f. phys. Chemie 44, 513 (1903 г.) и 48, 735.

²⁾ Термодинамика техн. газовых реакций, стр. 122 и след. Z. f. phys. Chem. 68, 726 (1910 г.) Новые определения состояния равновесия водяного газа Engels'a (Journ. f. Gasbel. 62, 483 (1919 г.)), вносят лишь незначительное изменение к последнему, данному Габером уравнению.

³⁾ Haber l. c. стр. 128.

дования Гарриеса (Harries) ¹⁾, произведенные им в институте Бунте. Результаты пропускания водяного пара над углем сведены в нижеследующей таблице, составленной Люггином (Luggin) ²⁾.

Темпер. °Ц	Составные части газа в %				К из наблю- ден.	К согл. вычи- слен.
	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O		
674	8,41	0,63	3,84	87,12	1,70	0,19
758	22,28	2,67	9,23	65,82	0,85	0,70
838	28,68	6,04	11,29	54,09	1,01	0,98
838	32,77	7,96	12,11	47,15	0,94	0,98
861	36,48	11,02	13,33	39,18	0,89	1,07
954	44,43	32,70	5,66	17,21	2,25	1,41
1010	47,30	48,20	1,45	3,02	2,12	1,65

Сравнение значений для К, получаемых из составов газов с такими, вычисленными Люггином, указывает на их отчасти удовлетворительное совпадение. Габер сделал из этого вывод, что в самом газовом пространстве равновесие устанавливается довольно быстро, вследствие каталитического влияния поверхности топлива. Совершенно иначе обстоит дело с положением равновесия между газом и углем. Здесь содержание CO в газе сильно отстает от ожидаемого, и, поэтому, тут играют роль все те обстоятельства, которые были рассмотрены выше при равновесии C, CO и CO₂. К. Нейманн ³⁾ подтвердил это положение своими опытами в генераторе. Внутреннее равновесие между составными частями газовой фазы устанавливается скоро, но равновесие между ними и углем сильно отстает во времени.

Для практики приведенные выше значения дают общую картину зависимости состава газа от температуры. Из них, прежде всего, можно усмотреть, что при температурах ниже 1000° остается неразложенным значительное количество водяного пара. Так как присутствие последнего ухудшает тепловой баланс генератора и, главным образом, понижает температуру, то следует быть весьма экономным в смысле добавки водяного пара, дабы возможно больше избежать его неполного разложения.

Из того факта, что равновесие газа очень быстро устанавливается при соприкосновении со слоем горючего или с другими горячими поверхностями, следует, что при температурах свыше 800° (особенно в регенеративных камерах) уже готовый газ может измениться в смысле перемещения равновесия. Но также и в открытом пространстве продолжают, хотя с меньшей скоростью, реакции между составными частями и понижают теплопроизводительность.

Образование газа при посредстве только одного воздуха дает в поясе горения температуры до 1000—1200°, даже до 1500°, и, поэтому, при таких условиях (ибо химические превращения здесь происходят очень быстро)

¹⁾ Journ. f. Gasbel. 37, 32 (1894 г.).

²⁾ Там же 41, 714 (1898 г.).

³⁾ Исследовательские работы, изд. V. d. I., вып. 140.

можно было бы при меньшем времени соприкосновения (значительной скоростью движения газа) добиться высоких результатов, если бы только не тормозило образование шлаков, и не являлась бы, вследствие этого, необходимость прибегать к помощи водяного пара.

Итак, равновесие газов всегда допускает возможность присутствия некоторого количества неразложившегося водяного пара. Химический анализ, дающий лишь состав сухого газа, не отвечает нам на этот важный вопрос. Так как в газовом пространстве равновесие устанавливается с известной быстротой, то можно по содержанию CO_2 , CO и H_2 рассчитать содержание неразложившегося водяного пара.

Примеры: 1. Генераторный газ из бурого угля содержит, допустим, 10% H_2 , 25% CO и 4% CO_2 . Температура при выходе = 730°; $K = 0,68$; $x\%$ обозначим содержание неразложившегося водяного пара.

Тогда $\frac{25 \cdot x}{4 \cdot 10} = 0,68$ откуда $x = 1,09$ водяного пара на 100 частей сухого газа; влажный же, следовательно, содержит $\frac{1,09 \cdot 100}{101,09} = 1,08\% \text{H}_2\text{O}$.

Заключение: очень хорошее разложение водяного пара.

2. Генераторный газ из кокса содержит 15% H_2 , 20% CO и 8,5% CO_2 . Температура выходящего газа 800° Ц. $K = 0,96$.

По формуле $\frac{20 \cdot x}{15 \cdot 8,5} = 0,96$; $x = 6,1$ водяного пара на 100 частей сухого газа.

В переводе на влажный газ получаем $\frac{6,1 \cdot 100}{106,1} = 5,8\% \text{H}_2\text{O}$, т.-е. недостаточное разложение пара. Обращаем внимание в этом примере на ярко выраженную слабую активность кокса (см. выше стр. 372).

В смысле тепловой техники нет слишком большой разницы между получением газа при посредстве одного только воздуха (такой газ не вполне правильно называется „воздушным“) и газообразованием при помощи воздуха с примесью водяного пара (смешанный газ). Опыты Вендта (Wendt) и Нейманна (Forschungsarbeiten. Вып. 31 и 140) показали, что при каменноугольном топливе и работе на одном лишь воздухе наблюдалось почти полное восстановление CO_2 уже на высоте 30 см. над колосниковой решеткой, при чем температура в этом слое была около 1400° Ц. В то же время при добавлении водяного пара температура еле достигала 1100°, и наименьшее содержание CO_2 было найдено на высоте 75 см. над колосниками.

Опыты Вендта дают следующие данные о распределении тепла во время работы генератора.

Вычислено на основании теплопроизводительности топлива.	При воздушном газе %	При смешанном газе %
1. На решетке парового котла.	0,31	4,78
2. В использованном тепл. эффекте газа.	71,41	74,80
3. В смоле	5,70	6,08
4. В саже	0,32	0,05
5. Физическая теплота газа.	12,54	9,92
6. Теплота в содержимом зольника.	1,15	0,08
7. Лучеиспускание по разнице.	8,57	4,29
	100,00	100,00

Для получения смешанного газа прибавлялось на 1 кг. угля 0,65 кг. пара. Разница в коэффициенте полезного действия, отнесенного на чистый холодный газ, выразилась всего в 3,4% в пользу газования с добавкой пара. Эта разница станет еще меньше, если принять во внимание, что теплота самого газа, как это бывает в металлургическом производстве, частью расходуется на самую печь. Поэтому, с точки зрения теплотехники, примесь пара не дает существенных выгод.

Добавление пара в размере до 0,5 кг. на 1 кг. угля (имеется в виду каменный, для других углей нужно перечислить это количество соответственно содержанию углерода; полученные величины, однако, не вполне совпадают) — не изменяет полезного эффекта в смешанном газе. Но уже в данном случае часть водяного пара переходит в газ неразложившейся. При более же значительной добавке неразложившийся пар становится даже вредным для хода печи. Опыты Боне и Вилера¹⁾ (Bone и Wheeler), данные результатов которых собраны в целом ряде подробных таблиц, указывают на влияние возрастающей добавки пара на ход генератора. Температура в раскаленном слое падает; содержание CO_2 и H_2 увеличивается, а количество CO уменьшается; газ становится непригодным для отопления печи, хотя его теплотворная способность еще подходяща.

Новейшие исследования теплотехнического бюро Общества Германских Металлургов в Дюссельдорфе, а также опыты американца Климентса (Clements) (Stahl u. Eisen 1923 г. стр. 84—90 и стр. 1303—1305) дают следующий тепловой баланс работы газогенератора.

П р и х о д:

Теплотворная способность угля	7642	кал.	—	97,21%
Содержание тепла в добав. паре (33,5%)	215	"	—	2,73%
" " " воздухе (20,5°)	4,700	"	—	0,06%
" " " во влаге воздуха (28,8 гр.)	0,008	"	—	—
	7861,7	кал.	—	100,00

Р а с х о д:

Теплотворная способность газа 4,05 кг. 1365 кал.	5507	кал.	—	70,04%
Теплота самого газа (физич. тепл.) (674°)	790,7	"	—	10,07%
Теплотворная способн. смолы (60,5 гр.)	568	"	—	7,22%
" " сажи (30,3 гр.)	195	"	—	2,48%
Содержание тепла во влаге газа (194,5 гр.)	183	"	—	2,33%
Теплотворн. способн. углерода в золе (19,6 гр. в 57,7 гр. золы)	207	"	—	2,63%
Излучение и другие потери	411	"	—	5,23%
Итого	7861,7	кал.	—	100,00%

Опыты Климентса проведены с избытком пара, и благодаря этому, газ содержит 194,5 гр. влаги. Ход генераторов, следовательно, был довольно холодный. Климентс противопоставляет приходу тепла (т.-е. его поступлению от угля, пара и воздуха) три разных коэффициента

¹⁾ Stahl und Eisen 27, I, 787 (1907 г.), 28, II, 1592 (1908 г.). См. также 1 издание настоящей книги стр. 369 и 375. Оригинальные статьи: An investigation on the use of steam in gas-producer practice. Journ. Iron and Steel Inst. 1907 г. I, 126. Further experiments upon gas-producer practice, там же 1908 г. III, 206.

полезного действия, именно: 1) Коэффициент полезного действия горячего газа, т.-е. сумму теплот, полученных от газа, дегтя, смолы и теплоты самого влажного газа—все это у него, почти во всех опытах, составляет свыше 90%. 2) Коэффициент полезного действия холодного газа, т.-е. теплотворную способность газа, между 62 и 70%. 3) Коэффициент полезного действия газа в печи, при чем принимается в расчет, что кроме газа могут быть использованы в печи еще вся смола и 80' сажи. Собственная же (физическая) теплота газа в больших производствах отчасти теряется и не учитывается. Климентс утверждает, что физическая теплота газа для теплового баланса печи особого значения не имеет, тем более, что существуют потери от уходящего из камер в трубу неиспользованного тепла. Учет последнего может иметь некоторое значение для практического обследования хода печи, но его коэффициент не пригоден для научных измерений, так как не представляет собой определенной величины. Его численное значение колеблется от 72—80%. Относительно контроля добавочного пара см. стр. 449.

Для получения хорошего генераторного газа требуется, чтобы было обеспечено надлежащее соприкосновение между топливом и воздухом, а также паром, и чтобы имелось в распоряжении достаточное количество времени для химических превращений. Для сказанного необходимо выполнение следующих условий:

1. Слой топлива должен обладать достаточной высотой, возможной рыхлостью и равномерностью.

2. Температура в зоне горения должна быть возможно высокой, насколько это допускает плавление и шлакообразование горячего.

3. Количество добавочного пара, необходимого для большинства родов топлива, по указанным в п. 2 соображениям, не должно быть слишком большим, дабы неразложившимся паром не понизить температуры зоны горения.

4. Скорость течения потребного для газообразования воздуха и примешанного пара не должна быть чрезмерно большой, другими словами, напряжение генератора не должно быть свыше допустимых пределов.

5. Распределение смеси пара и воздуха по всему сечению генератора должно быть равномерным. Огромное влияние имеет также поддержание одинакового и равномерно проникаемого (воздухом и паром) слоя горячего. Из сказанного вытекает, что пригодность отдельных сортов топлива для газования весьма различна.

2. Значение различных видов топлива в газовом производстве.

Для добывания газа пригодны все виды топлива: дрова, торф, бурый уголь, каменный уголь и кокс. При газификации всех этих видов необходимо, чтобы топливо лежало возможно равномерным, проникаемым для воздуха, слоем вышиной в 80—120 см. Поэтому, наряду с химическим составом топлива, в вопросе о его применении в генераторе является весьма важной и его физическая природа. В более молодом топливе, где содержание золы, в общем, мало, мешает, главным образом, влажность. Если это топливо предварительно подсушить естественным или искусственным путем, то оно является весьма подходящим материалом для добывания газа. Поэтому, торф и кус-

ковой бурый уголь, в которых содержание влаги меньше 30%, вполне пригодны для газификации. Дрова применяются для этой цели только в исключительных случаях *). Бурый уголь, к сожалению, редко встречается в Германии в кусках; его землястые рассыпчатые породы, обычно, приходится подвергать просеиванию, в противном случае они в своем естественном виде представляют серьезные затруднения при сжигании: лежат очень плотным слоем, препятствующим проникновению воздуха. Отсеянный бурый уголь (хрящевик) или лигнит (светло-коричневый, одревенелый и часто добываемый в подземных выработках, кусковой бурый уголь) в последнее время все чаще применяется для получения газа.

При **каменном угле** более всего пригоден орешник равномерной зернистости. Рядовой и кусковой уголь следует всегда разбивать до величины кулака. Тощий уголь предпочитается спекающемуся.

Далее имеет весьма существенное значение, особенно для каменного угля, **состав золы**. При бедном золой торфе и хорошем буром угле, в золе горючих частей уже нет: они все превращены в газ. Зола, потому, не может сплавиться. При многозольном же каменном угле обогащение золы происходит в самом слое горения и, в зависимости от степени ее плавкости, в генераторе образуются очень вязкие шлаки, устранение которых чрезвычайно затруднительно. Если уголь, вследствие слишком низкой точки плавления золы, имеет склонность шлаковаться уже в зоне горения, то расположение в генераторе слоя топлива делается неравномерным, и подводимый к нему воздух начинает выбирать для себя отдельные каналы, по которым он проходит с огромной скоростью и весьма высокой температурой, в то время, как в других участках угольной кучи, нет никакого соприкосновения между воздухом и раскаленным углеродом. В таких случаях в одних местах образуются большие комья шлаков, в других пустоты—все это в свою очередь нарушает правильный ход генератора. Каменноугольная зола состоит в общем из глиноземных силикатов, из извести, магнезии, окиси железа и щелочей. Чем больше кремнезема и глинозема в сравнение с основными, играющими роль плавней, окислами и, особенно, чем выше, в отдельности, содержание глинозема по отношению к кремнезему, тем более тугоплавки шлаки ¹⁾. Точка плавления колеблется между 1100 и 1600°, но, большею частью, лежит между 1200 и 1300°, т. е. в пределах температур, фактически имеющих место в генераторном процессе. Расплавленный шлак разъедает футеровку и, отчасти соединяясь с огнеупорным припасом, образует при охлаждении твердые наросты, которые суживают полезное сечение, делают невозможной равномерную работу или же до невероятности, затрудняют обслуживание генератора.

Борьба с образованием шлаков ведется по двум противоположным направлениям: или искусственно повышают жар, чтобы провести шлаки в текучее

*) Это, конечно, касается Германии и, вообще, мест, где дров мало, и они очень дороги. В СССР дрова пока еще играют в стеклоделии доминирующую роль. Только в угольных районах имеет перевес каменный уголь. Ред. перев.

¹⁾ Указания по этому предмету дает тройная система: $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, стр. 30 этой книги.

состояние или же введением пара стремятся понизить температуру ниже точки плавления шлаков. Если при этом в отдельных местах и происходят перегревы и плавление, то в нижележащих слоях, вследствие более быстрого охлаждения, шлак все же легче распадается. Оба эти действия водяного пара приводят к рыхлому, мелкому шлаку, легко поддающемуся удалению.

Если преднамеренно желают всю золу превратить в жидкий шлак, который, как при домнах, было бы легко выпустить в текучем виде, то для этой цели почти всегда приходится добавлять особые плавни. Подобные генераторы со спуском жидких шлаков пригодны только для крупных установок и для работы с однородным топливом, так как, в противном случае, присадка должна постоянно меняться. Поэтому, такой способ применяется исключительно при работе на коксе. Вместе с введением генераторов со спуском жидких шлаков снова приобрела большое значение выработка чистого воздушного газа.

Борьба с образованием шлаков при помощи водяного пара имеет широкое применение. Водяной пар, проходя сквозь слой раскаленного угля, соединяется с углеродом и превращается в горючий газ. В зависимости от температуры и продолжительности соприкосновения, образуется рядом с отщепленным водородом больше углекислоты и меньше окиси углерода, или наоборот. Только при очень высоких температурах разложение воды совершается более или менее полно. При обычно имеющих место в генераторах температурах часть пара всегда выходит вместе с газом из генератора неразложившейся. А так как высокое содержание влаги в газе по различным причинам вредно, то прибавка пара к подводимому воздуху имеет свой предел, если не желают получить очень скверный газ. Для средних условий производства следует стремиться к получению газа с 3—5% CO_2 , 26—28% CO и 9—11% H_2 , что соответствует примеси в 0,25—0,30 кг. пара на 1 кг. превращаемого в газ угля. Содержание влаги в газе при этом составляет около 30—50 гр. на куб. метр. Во всяком случае следует стремиться к не слишком значительной примеси пара, поскольку, конечно, это допускают качество угля и рациональное обслуживание генератора.

Всегда следует предпочесть сухой или, еще лучше, перегретый пар. Применение пароструйных приборов не рекомендуется, так как они расходуют много пара и не дают возможности устанавливать в желаемых пределах правильное соотношение между воздухом и паром. Кроме того, опыт показал, что эти приборы часто соблазняют кочегаров к подаче чрезмерного количества пара, чтобы установить дутье на возможно удобный и бесшлаковый ход генератора в ущерб составу газа. Поэтому, рациональнее подавать воздух вентилятором, а нужное количество пара примешивать особо. Температура подводимой смеси пара и воздуха служит удобным масштабом для суждения о количестве подаваемого пара. Если приток последнего увеличивается выше нормы, допустимой для среднего хода, то температура падает. Получаемый газ, вследствие увеличивающегося содержания CO_2 и значительного количества неразложившегося водяного пара, все больше и больше теряет свою теплотворность, пока, наконец, становится совсем непригодным.

Вредное влияние значительной примеси водяного пара можно в известной степени устранить сильным подогреванием смеси пара и воздуха. Таким путем получается так наз. газ Монда, который на 1 кг. углерода расходует около 2,5 кг. водяного пара. При этом смесь пара и воздуха подогревается до 250°.

В своем методе изобретатель очень остроумно установил обмен тепла во всей аппаратуре, однако указанный способ применим лишь в очень крупных устройствах и при известных сортах угля. Большой примесью пара достигается превращение содержащегося в угле азота в аммиак без разложения. Для этой именно цели и пользуются на практике упомянутым способом. В состав мондовского газа входят: около 14—16% CO_2 , 10—12% CO , 24—26% H и 3—3,5% CH_4 , что соответствует теплотворной способности в 1180—1260 кал. Уход за подобного рода установками чрезвычайно прост, но они обуславливают неперенную наличием химического производства, о котором в стекольном производстве может быть речь лишь в самых исключительных случаях.

Надежды, возлагавшиеся на развитие в Германии описанных генераторных установок, не оправдались, так как здесь, в противоположность Англии, где эти устройства сильно распространены, не имеется в достаточном количестве неспекающегося угля с высоким содержанием азота (сорта, пригодные для добывания серноаммиачной соли). Попытки применять в подобных случаях уголь средней спекаемости, к каковым сортам причисляется большинство германских углей, не дали благоприятных результатов.

Все вышеприведенные рассуждения относятся к каменному углю.

Для **брикетов из бурого угля** пригоден любой предназначенный для каменного угля генератор; но здесь следует иметь в виду, что зола разных сортов обнаруживает и различные свойства. В то время, как некоторые брикеты могут идти в дело без примеси пара, другие их сорта образуют столь тугоплавкие и твердые шлаки, что, несмотря на содержание в топливе естественной влаги, требуется добавление пара. Не надо забывать, что зола некоторых сортов бурого угля распадается в песок и иногда образует с водой вязкую, клейкую массу, которая закупоривает промежутки между колосниками и трудно очищается. В подобных случаях в генератор прибавляют до 5% каменного угля, чтобы получить шлак в кусках. Таким путем достигается улучшение хода генератора. Можно работать и без каменного угля, но в тех случаях, когда несгоревшие остатки удаляются из генератора сухими (см. стр. 396).

При работе с **просеянным бурым углем**, следует помнить, что вырабатываемый газ, вследствие высокого содержания влаги, заключает в себе весьма значительное количество водяных паров, что влечет за собой снижение в печи температуры. В таких случаях выгодно подвергать уголь некоторой предварительной сушке в самом генераторе, дабы получить в поясе горения достаточно высокую температуру. Кроме того, для подведения газа к печи пользуются длинными трубопроводами, или каналами, в которых газ теряет значительную часть своей влаги и доходит до печи несколько высушенным. И то и другое довольно часто имеет место на стекольных заводах при более старых типах генераторов (сист. Сименса), если только последние не связаны непосредственно с печью (как напр. у печей системы Незе-Дралле). Этим обстоятель-

ством объясняется замечательный факт, что некоторые заводы, у которых было оборудование старого типа, легче сумели перейти на вызванное военными нуждами отопление сырым бурым углем. При установке новых, предназначенных для сырого бурого угля, оборудования учтены результаты опытов военного времени. В них уголь для улучшения хода генератора отчасти подсушивается в особых приспособлениях, и газ, кроме того, охлаждается, так что водяной пар в значительной мере конденсируется. При этом происходит и выделение смолы. Установленная в генераторе определенная низкая температура предупреждает разложение углеводов и дает смолу в виде керосинообразной жидкости. Добывание этого продукта, прозванного первичной смолой („Urteer“), встречает в широких кругах техников живой интерес, но для стекольных заводов оно не имеет практического значения.

Данные о составе того или другого вида топлива не дают прямых указаний относительно пригодности и возможности практического применения его в генераторах. Для ценности топлива, конечно, весьма существенно количество содержащегося в нем углерода, но в большинстве случаев промышленного газового отопления имеется в виду достижение равномерного обогрева крупных объемов печей; здесь, следовательно, речь идет о развитии длинного пламени. Далее, процессы стекловарения для своего завершения требуют известной температуры, и в этом отношении наилучшие результаты получаются от менее ценных, если судить по анализу, горючих веществ, газ из которых показывает более высокую теплотворную способность, нежели таковой, напр., из антрацита. Равным образом из кокса практически получается газ с теплотворной способностью в 1100—1150 тепл. ед., тогда как хороший пламенный уголь дает газ с теплопроизводительностью в 1200—1350 кал.

Из буроугольных брикетов получается газ с содержанием в 3,5—4% CO_2 , 31—32% CO , 13—14% H_2 , 2,5% CH_4 с теплотворной способностью ок. 1400 кал. Ту же теплотворность имеет газ из некоторых малоценных лигнитов Вестервальда. Подобные же результаты дает сухой старый торф из верховых торфяников (см. ниже).

Новейшие специальные генераторы для сырого бурого угля открывают нам перспективу получения из этого, легче всего доступного нам в ближайшем будущем, топлива, генераторного газа с теплотворной способностью в 1200—1400 кал. Проблема эта, однако, еще не вполне удовлетворительно разрешена.

Поэтому, в рамках условий, поставленных назначением газа (температурой печи) приходится выяснить (принимая во внимание пути сообщения и стоимость фрахта), какое топливо наиболее подходит и наиболее выгодно. Затем, в виду того, что не все генераторы в одинаковой степени пригодны для всякого рода топлива и так как, помимо того, для получения необходимого для известного производства количества газа требуется разное количество генераторов, а отсюда получается неодинаковая стоимость ухода, то выбор наиболее подходящего топлива для существующего оборудования, или же сооружение рациональной газогенераторной установки для данных условий производства, подлежат в каждом отдельном случае самому тщательному изучению.

Брикеты бурого угля и торф газифицируются лучше и выгоднее, нежели каменный уголь. Несмотря на то, что брикетов, вследствие их меньшей теплотворности, расходуется в $1\frac{1}{2}$ раза больше, нежели каменного угля, все-же при пользовании брикетами получается экономия, вследствие более легкого обслуживания и лучшего их коэффициента полезного действия, если только стоимость брикетов (принимая в расчет их больший расход) не дороже эквивалентного количества угля. Поэтому, применение брикетов из бурого угля в последнее время постоянно увеличивается. Однако, приходится считаться с тем, что производство брикетов в ближайшем будущем не сможет идти в ногу со спросом, и следует, потому, в местах залегания бурого угля, стремиться, особенно на крупных предприятиях, к переходу на работу на сыром буром угле. При обзоре газования бурых углей приведено несколько конструкций соответствующего типа генераторов, и даны полученные до настоящего времени данные о результатах их работы.

Там, где легко получить кусковой и твердый сырой бурый уголь, и, особенно, где выгодно можно иметь его в отсеянном виде, следует ожидать хороших успехов, конечно, при условии применения подходящих для этой цели генераторов.

Особый интерес для стекольных заводов, часто расположенных в стороне от угольных районов, представляет превращение в газ торфа. Приятно отметить, что в последнее время и в этой области замечается существенный прогресс. Сам по себе торф весьма хорошее топливо, и его применение ограничено лишь из-за слишком высокого содержания влаги. Все попытки устранить влажность торфа не дали результатов из-за неэкономичности. Но имеется возможность получать торф с содержанием не более 30—35% воды; применение такого торфа в генераторе уже возможно *). В сравнение с бурым углем торф, при одинаковой с ним влажности, более удобен и постоянен в смысле газификации, так как содержит мало золы и дает доброкачественные шлаки. Добытый таким способом газ содержит от 6—8% CO_2 , 0,4% O , 28% CO , 13% H_2 и 2,5% CH_4 и обладает теплотворной способностью в 1350—1400 кал. Для стекольных заводов, расположенных вблизи торфяных массивов или обладающих благоприятными в смысле фрахта условиями, открывается, следовательно, перспектива, которой до сих пор уделяли слишком мало внимания и которая требует лишь осмысленной совместной работы между торфо-разработкой и потребителем. Если торфяной завод будет получать соответственную компенсацию за возможно сухой товар, в его интересах будет таковой поставлять, тем более, что в то же время он обеспечит свое производство постоянным регулярным потребителем, а для последнего простой расчет получать топливо с более дешевой единицей теплопроизводительности.

*) Вопрос о применении торфа в качестве генераторного топлива на стекольных заводах СССР с успехом разрешен на ряде, правда еще не большом, предприятий (Дружная горка, заводы Мальцевского района и др.) и в последнее время приковал к себе особое внимание стеколделов в смысле дальнейшего расширения его применения. Ред. перев.

3. Устройство генераторов.

а) **Шахта.** Существенной частью генератора является четырехугольная или круглая шахта, в которую уголь насыпается слоем вышиной в 1—1,3 м., и в верхней части которой над топливом имеется достаточное пространство для газа. Шахта внутри выложена огнеупорным кирпичом.

Более старые установки почти повсюду снабжены шахтами прямоугольного сечения, заканчивающимися внизу горизонтальной, или ступенчатой колосниковой решеткой, на которой лежит уголь (рис. 98 и 99).

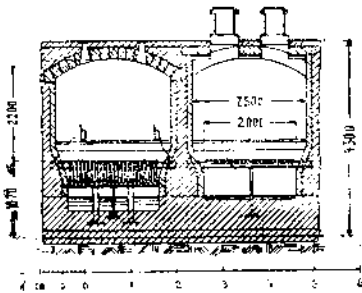


Рис. 98.

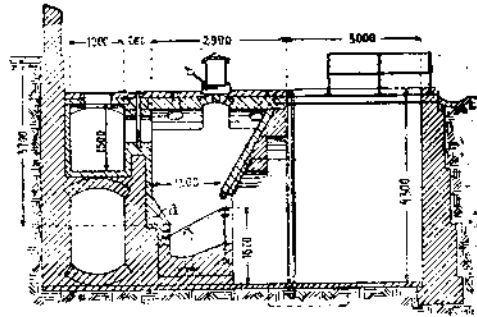


Рис. 99.

Такие генераторы часто снабжаются особой горловиной (коробкой, воронкой) для загрузки угля; отсюда топливо по уклону падает более или менее равномерно на колосниковую решетку. Этот небольшой генератор по форме и ходу работы напоминает полугазовую топку. Он применяется еще и в настоящее время, особенно в непосредственной связи с печами с небольшой производительностью (рис. 100 и 101).

Производительность его равна 50—60 (максимально 80) кг. угля на 1 кв. м. поверхности колосниковой решетки в час. Главное преимущество простого шахтного генератора состоит в его несложной конструкции и небольшой нагрузке. Последнее обстоятельство особенно препятствует его применению для крупного производства.

Первоначально такие генераторы работали с естественной тягой дымовой трубы, так что потребный для газообразования воздух поступал через колосники без всякой регулировки. Названные генераторы и по сей час еще сильно распространены под названием „генераторов Сименса“ и, обычно, соединяются по 2 или по 4 в одну общую кирпичную кладку.

Наружная стенка (рубашка) такого генератора выложена из простого красного кирпича. Обычно, эта система устраивалась глубоко в земле, что способствовало естественному подъему образовавшегося газа. Вскоре стали прибегать к подаче воздуха под давлением и, вследствие этого, пришлось закрыть с наружной стороны пространство колосниковой решетки. При более крупных сечениях шахты явилась необходимость лестничную колосниковую решетку располагать с двух сторон, оставляя загрузку в центре. Из этой

прямоугольной шахты с 2-мя колосниковыми решетками постепенно, в дальнейшем развитии, возникла круглая, снабженная металлическим кожухом из 5—8 мм. листового железа, с многогранной ступенчатой колосниковой, т. н. „корзинообразной“ решеткой, предложенной впервые в 1893 г. Блетцингером (Bletzinger), и затем изготовленной в большом количестве фирмой „Poetter“. В новейшее время эта конструкция заброшена.

Указанный генератор снизу закрыт подвешенным к нему колпаком из листового железа, снабженным сверху и снизу гидравлическим затвором. В случае накопления шлаков колпак поднимается, обнажает колосниковую решетку, которая, таким образом, может быть легко очищена. Снизу „корзинообразная“ решетка открыта, и зола равномерно выгребается, так что все содержимое шахты может свободно спускаться вниз. Дальнейшее развитие этого принципа состояло в том, что зола падала в выложенный кирпичом и наполненный водой бассейн, где она охлаждалась и откуда после остывания выгребалась, не вызывая пыли. Эта конструкция в течение долгих лет давала хорошие результаты; дальнейшим ее развитием в конечном итоге явился бесколосниковый генератор с нижним гидравлическим затвором, откуда зола удаляется без остановки работы.

У круглых генераторов кирпичная кладка имеет в толщину ок. 300—350 мм. и, в общем, состоит из полукислого припаса (см. гл. 7). Вследствие непостоянного состава угля нельзя, при выборе футеровочного кирпича, останавливаться на высоко-основном или явно выраженном кислом материале. Конечно, там, где постоянно можно располагать определенным сортом угля, состав золы которого известен, можно подобрать для кладки и соответствующий кирпич.

Рекомендуется укладывать над тремя нижними рядами кирпичей поддерживающее кольцо из углового железа, прикрепляемое к железному кожуху. На этом кольце выводится вся верхняя часть кладки. Таким образом, получается возможность во всякое время сменять нижние три ряда, наиболее быстро и часто разъедаемые под влиянием огня и шлаков.

Между кладкой и кожухом помещается изолирующий слой толщиной в 40—50 мм., обычно заполняемый, дёшеви́зны ради, песком или гарью. Этот слой позволяет кладке свободно расширяться при нагревании.

Внутренняя кладка покоится на кольце из угообразного чугуна или стали, прочно соединенном с кожухом. К этому кольцу прикреплено состоящее из отдельных сегментов другое кольцо, которое погружено в тарелку с водой и, таким образом, создает гидравлический затвор между шахтой и наружным воздухом.

Это второе кольцо изготовляется или из отдельных чугунных или стальных сегментов, или же из листового железа, причем листы с внутренней стороны скрепляются чугунными или стальными кольцеобразными скрепами. В последнем случае следует обращать особое внимание на тщательное скрепление. Практика показала, что иногда, из-за недосмотра при уходе за генератором, зона огня опускается до высоты этого кольца; здесь создается очень высокая температура: все раскаляется; прочность соединений нару-

шается, вследствие чего скрепление отстает от кожуха; в образовавшийся промежуток попадают куски шлака и препятствуют равномерному сползанию золы.

Кожух в вышину, обычно, состоит из двух частей, образуя два кольца по 1500 мм. каждое. Оба пояса скрепляются на месте установки накладками или кольцами из углового железа при помощи болтов или заклепок. В целях более удобной перевозки каждый пояс в свою очередь делится на 2 или 3 части, которые скрепляются тоже на месте установки. Весь кожух покоится на четырех чугунных или железных ножках.

Часто, вместо выстилки шахты внутри кирпичом, устраивали кожух с двойными стенками и водяным охлаждением. Такое устройство имело в виду устранить всякое приваривание шлаков к кожуху. В последнее время эту конструкцию оставили, так как, вообще, весьма трудно изготовлять двойные кожухи; кроме того, в случае нарушения плотности водяного охлаждения, исправление этого дефекта сопряжено с большими затруднениями, хлопотами и продолжительными остановками работы, не говоря уже о том, что такое охлаждение отнимает у генератора значительное количество тепла (около 2—3%). Были сделаны попытки использовать водяную рубашку в качестве парового котла для получения необходимого для генератора пара. Однако и эта конструкция не совсем оправдала себя на практике, так как паровое пространство такого котла весьма незначительно, к тому пар получается сырой и понижает производительность генератора. Лишь для кокса оказалась пригодной на практике особая конструкция (системы „Marischka“), у которой горячие газы омывают систему труб, и, таким образом, достигается более совершенная замена парового котла кожухом. В общем, однако, нужно отсоветовать от таких охлаждающих кожухов.

б) Загрузочное устройство. Засыпка топлива у всех генераторов производится через обыкновенную воронку с двойным затвором, вмещающую количество угля, расходуемое приблизительно в продолжение $\frac{1}{2}$ часа. При изготовлении воронки следует, главным образом, обратить внимание на ее достаточную прочность. Колокол в большинстве случаев изготавливается из стальной отливки и часто снутри выкладывается шамотом. Хорошее распределение угля достигается тем, что кругом колокола, на определенном расстоянии от него, помещается кольцеобразный кожух, по которому уголь в зависимости от степени опускания запорного конуса, падает к центру генератора; при самом же низком положении конуса, весь находящийся на нем уголь, разбрасывается по окружности генератора. При умелом обращении с этим прибором, не трудно достигнуть равномерного распределения угля по всей поверхности генератора. (Рис. 111, 113, 114 и др.).

Хотя преимущества непрерывной и равномерной подачи в генератор топлива в смысле получения однообразного газа не могут подлежать сомнению, тем не менее широко распространенные в Америке автоматические загрузочные приспособления не совсем оправдались на практике в Германии. Они пригодны преимущественно для орешника, который в Германии попадает на заводы лишь в редких случаях. Эти устройства основаны на том, что уголь падает сквозь воронку на вращающуюся распределительную тарелку (напр.

система Бильта (Bildt), рис. 102—103. или же через последнюю (тогда она неподвижна) на вращающуюся воронку, которая в разных местах по окружности имеет разный наклон, так что уголь в течение оборота воронки откидывается находящимися под разным наклоном плоскостями, ближе или дальше от центра шахты генератора. Примером такой конструкции может служить генератор Моргана (рис. 104—105), описание которого следует ниже.

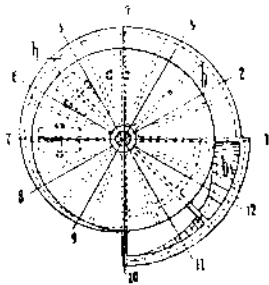


Рис. 102.

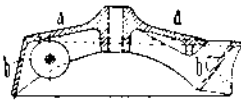


Рис. 103.

Этот генератор находится над резервуаром с водой, служащим одновременно и фундаментом. Посредством воздуходувки 3 воздух подается в центральную трубу, снабженную колпаком. Газ покидает генератор через соединительный трубопровод и попадает отсюда в камеру 4 и затем в главный коллектор 5, снабженный пыльными камерами. Далее газ проходит через главный канал 7 с люком для прочистки 8 к ведущему в печь газопроводу 9. Подача угля производится по подвесной дорожке. Автоматическое загрузочное приспособление (рис. 103 и 104) покоится на трех ножках *f*. На резервуаре *a* помещена загрузочная коробка *b* с колоколом *c* и наружной запорной крышкой *d*, которая открывается только при засыпке угля. Через смотровые отверстия *e* видны привинченные к угольному приемнику плечи *g*, скрепленные с вертикальным подшипником *h*, в котором помещается цапфа *k* со втулкой и чекой смазываемая приспособлением *i*. В нижней части цапфа снабжена

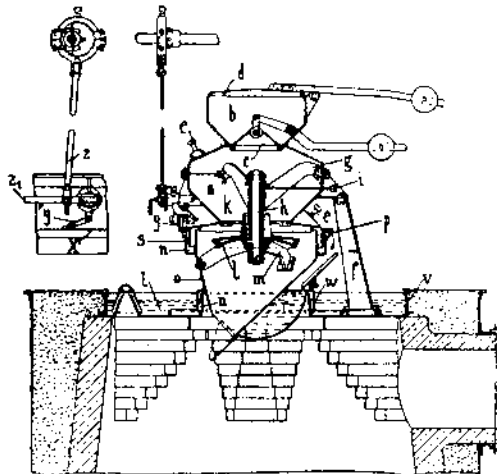


Рис. 104.

В нижней части цапфа снабжена

В нижней части цапфа снабжена

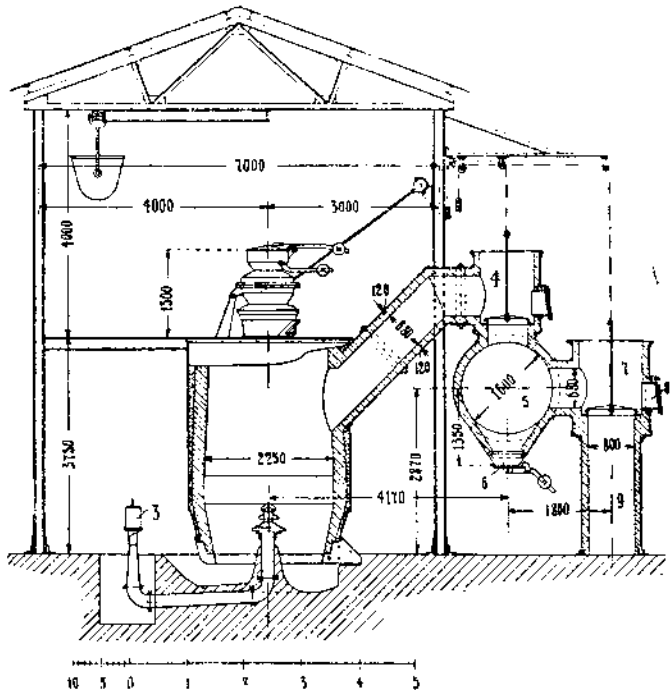


Рис. 105.

тарелкой *l*, которая скреплена болтами при помощи спиц *m*, с нижней частью *o*. Последняя наверху снабжена водяной канавкой *n*, в которую погружен край *s* неподвижной верхней части *a*. Нижняя плита *t*, к которой прикреплены ножи *f* и которая закрывает шахту, снабжена наружной закраиной *v* и внутренней *u*; за последнюю заходит край *w* нижней части *o*. Посредством трубопровода к верхней канавке *n* подводится вода, которая при *p* перемешивается и падает в полость *r*, откуда далее поступает в плоский резервуар *i* крышки генератора. Вращающаяся нижняя часть наверху соединена с зубчатым ободом *x* (см. рис. 104 слева), с которым сцеплена собачка подающего механизма *y*, вращающаяся, таким образом, нижнюю часть с охлаждаемым водой распределителем угля. Передвижением штанги эксцентрика *z* по рычагу *z*, можно изменять число оборотов и регулировать подачу угля.

Уголь распределяется равномерно по всей площади шахты при помощи эксцентрикового распределителя *r*. При небольших устройствах удобнее всего уголь подавать из вагонов на загрузочную галлерею, а отсюда вручную загружать генераторные воронки. Если несколько генераторов соединены в одну батарею, то над загрузочными приспособлениями устанавливаются угольные бункера, которые соединяются с засыпными воронками при помощи выдвижных шиберов.

Слой угля в генераторе должен поддерживаться на такой высоте, чтобы воздушный колпак постоянно находился в золе, а раскаленный пояс лежал приблизительно на 20 см. выше. Для устранения зашлакования, шахта генератора делается цилиндрической до зольного слоя. Такие генераторы бывают двух нормальных типов: с диаметром шахты в 2400 и 3000 мм. Производительность при каменном угле среднего качества составляет 7000 и 10000 кг. в сутки.

Такой же генератор с круглой, внизу суживающейся шахтой, гидравлическим затвором и обыкновенной загрузочной воронкой строится почти всеми фирмами, так как патент относится только к механическому загрузочному приспособлению. Генератор этот получил очень большое распространение для небольших и средних установок и еще и в настоящее время может быть рекомендован для каменного угля, если только крупные размеры производства не требуют устройства генераторов с вращающимися решетками.

с) Колосниковая решетка. Относительно горизонтальных и ступенчатых колосниковых решеток, которые применяются у прямоугольных старого типа генераторов, ничего особенного сказать нельзя. Они изготавливаются совершенно так же, как и соответственные решетки для полугазовой топки. У ступенчатых решеток часто применяется водяное орошение, которое охлаждает колосниковые плиты; стекающая вода собирается внизу в бассейне (см. рис. 100). Так как вода течет очень медленно, то она, наряду с охлаждением решетки, отчасти испаряется, что в свою очередь способствует уменьшению шлакообразования; при этом также получается некоторое, хотя не очень значительное, разложение водяного пара (см. стр. 373 и след.).

Развитие шахтных генераторов с гидравлическим затвором привело к **простой центральной колосниковой решетке**, которая представляет собой, собственно говоря, лишь распределительный воздушный колпак (шлем). У распространенных генераторов типа „Морган“ в Германии применяют преимущественно трехступенчатый колпак; в других типах пользуются цен-

тральным колпаком со щелями. В то время, как у системы „Морган“ воздух поступает только снизу внутрь (между ступеньками) колпака—что уменьшает опасность засорения —, в другой конструкции воздух входит через щели непосредственно в слой золы (рис. 106).

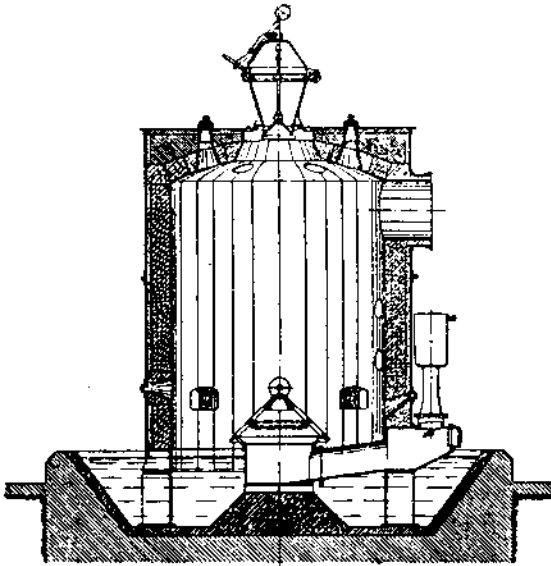


Рис. 106.

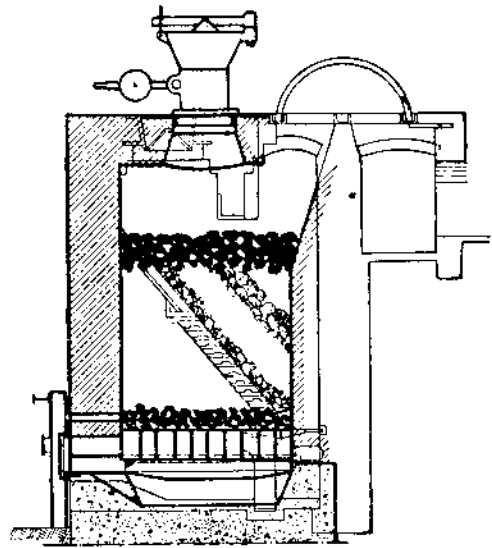


Рис. 107.

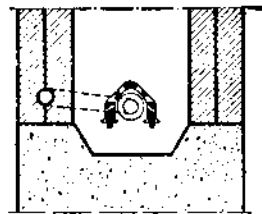


Рис. 108.

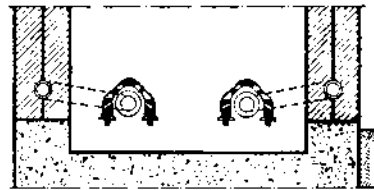


Рис. 109.

Все эти генераторы работают так, что колпаки не доходят до пояса огня; над ними поддерживается слой золы или шлаков толщиной до 30 см. На этой высоте в железном кожухе помещается ряд контрольных отверстий, помощью которых можно проверить высоту раскаленной зоны. Зола по окружности удаляется равномерно до тех пор, пока не достигнуто указанное для генератора самое низкое положение огня. Соответствующая необходимая высота слоя, как равно равномерное расположение последнего весьма важны для пра-

вильного хода генератора. Но на практике трудно, конечно, избежать случаев, когда, вследствие невнимательного ухода или неподходящего качества угля, слой последнего не равномерен и не соответствует установленным пределам: тогда в генераторе нарушается равновесие.

Выгоды, связанные с подводом пара и сжатого воздуха к круглому генератору, заставили применять дутье и к шахтам с прямоугольным сечением. Лучшее решение этой задачи мы находим в устройстве **кровлеобразной** (крышеобразной) колосниковой **решетки** ¹⁾, которая легко и просто устанавливается в еще часто встречаемых в работе „засыпных генераторах Сименса“. Рис. 107—109 изображают такую решетку, вставленную в генератор со ступенчатой решеткой. Последнюю удаляют; вход в прежний зольник плотно замуровывается кирпичной кладкой с дверцами; для притока воздуха и пара у основания шахты устанавливают, в зависимости от ширины ее, одну или две продырявленных трубы, к которым присоединяются трубопроводы для пара и воздуха. Поверх этих труб помещается кровлеобразная решетка. Ее задача состоит, аналогично распределяющему воздух колпаку у генераторов с круглой шахтой, в еще более равномерном распределении воздуха. Над решеткой имеются отверстия для наблюдения за огнем и положением угольного слоя. Преимущества крышеобразной решетки: хорошее распределение воздуха; почти удвоенная в сравнение с естественной тягой производительность; удобное устранение шлаков; невысокая стоимость сооружения; наилучшее использование площади, так как имеется возможность соединять в одну кладку (Block) несколько генераторов с общими стенками; в последнем случае присоединяется еще уменьшение потерь на лучеиспускание.

Важный переворот в развитии генераторных устройств произвело начавшееся около 1905 года введение генератора с **вращающейся решеткой**, которая устранила упомянутые выше затруднения в смысле поддержания в генераторах с круглой шахтой и центральной решеткой равномерного расположения угольного слоя. Это нововведение сейчас же привлекло к себе общее внимание, и с тех пор, по настоящее время, продолжает применяться повсюду, где имеется в виду значительная производительность. Хотя и раньше был известен целый ряд конструкций с автоматическим удалением шлаков, но широкое применение нашла себе только конструкция Керпели (Kerpely). Она основана на применении эксцентрически укрепленной, или же овальной формы, решетки, установленной во вращающейся зольниковой чаше. Вращательным движением зола из решетки выжимается наружу, где захватывается лопатой, неподвижно скрепленной с кожухом генератора. Зола накапливается перед этой лопатой и удаляется через край чаши.

Рис. 110 показывает подобную решетку в том первоначальном виде, как она была устроена в первых генераторах системы Керпели, а именно в современном исполнении фирмы Julius Pintsch A. G., Берлин.

В течение последних двух десятилетий сильно шагнуло вперед дальнейшее развитие и усовершенствование упомянутой конструкции. Мы, поэтому,

¹⁾ Friedmann. Генераторы с дутьем. Glastechn. Berichte 3, 8 (1925 г.). Изображение взято из „Генераторы в стекольных заводах“ 1925 г. Собств. изд. „Wärmetechnische Beratungsstelle der deutschen Glasindustrie“ (W. B. G.) Франкфурт на Майне.

для рассмотрения последней, как равно и объяснения ее действия приводим изображенную на рис. 111 систему, изготавливаемую в настоящее время фирмой Thyssen и С^о в Мюльгейме,

Внутри кирпичного фундамента помещается воздушное пространство, ограниченное сверху чугунным круглым ящиком *U*-образной формы и образующее, та-

ким образом, нечто в роде чашки, которая наполняется водой. В эту канавку погружено железное кольцо, к внутреннему краю которого прикреплен зольниковая чугунная тарелка *d*. На наружной окружности тарелки имеется зубчатый обод *c*. С ним сцеплен включающий механизм *k*, который медленно и с регулируемой скоро-

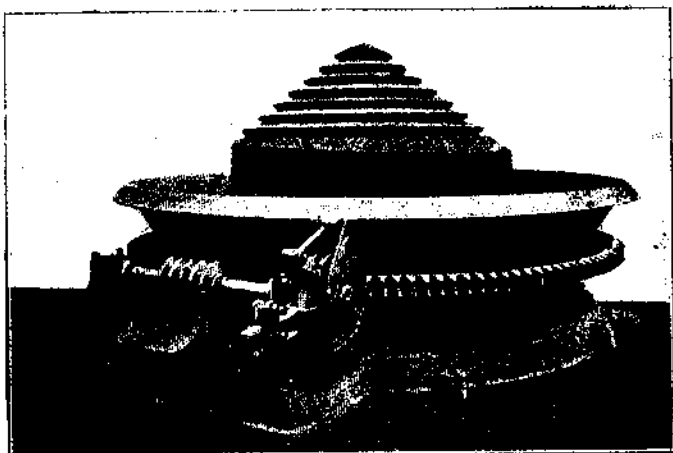


Рис. 110.

стью вращает зольниковую тарелку. В первоначальной модели Керпели чашка вращается на шариковом подшипнике, который удерживает ее в центральном положении. В центре тарелки имеется куполообразная надстройка *g*, вследствие чего в чашке получается кольцеобразное пространство. На этой надстройке расположена огнестойкая решетка, входящая на значительную высоту в глубь генератора и вращающаяся вместе и одновременно с зольниковой чашкой. Вследствие эксцентрической установки решетки, топливо приводится в непрерывное, в направлении кнаружи, движение, чем и достигается равномерное опускание шлаков до кольцевого пространства зольниковой чаши. Эксцентрическая в своем сечении решетка, подвигая золу перед собой, вместе с тем автоматически удаляет ее и из чаши при помощи неподвижно укрепленной железной лопаты. Вследствие непрерывного движения и большой поверхности колосниковой решетки, производительность этих генераторов значительно выше генераторов с неподвижной решеткой. Как уже указано выше, решетка имеет несимметрическое сечение: в нижней своей части *g* она массивна, тогда как верхняя, служащая для распределения воздуха, состоит из отдельных сменяемых плит (рис. 110). Вершина решетки изготавливается с особо резким эксцентрицитетом, чтобы усилить движение угольного столба.

В современном генераторе фирмы Thyssen (рис. 111) щели решетки помещены по поверхности обоих образующих решетку конусов, так что воздух направляется в шахту в виде вращающихся вихрей и, таким образом, равномерно распределяется.

Зольниковая тарелка приводится в движение при помощи червячного винта, который сцеплен с зубчатым ободом и получает вращение от эксцентрика при помощи включающего механизма *k*. Чашка делает в среднем один оборот в 2—3 часа.

Из рис. 111 видно, что сама шахта генератора укреплена на железных ножках. Сначала она снабжалась охлаждающей рубашкой, чтобы

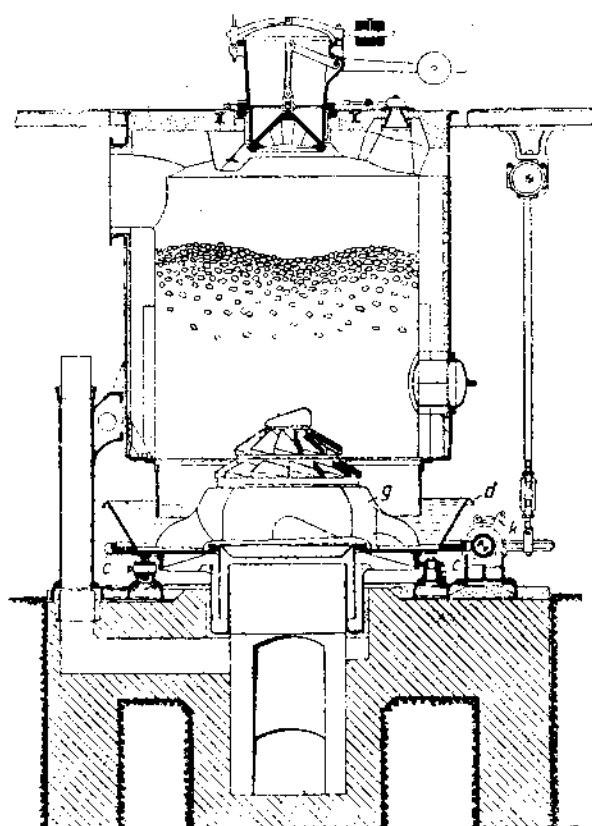


Рис. 111.

совершенно исключить соприкосновение огнеупорного материала с топливом, ибо такое соприкосновение, главным образом, ведет к припеканию шлаков. Это устройство позволяет доводить температуру верхних раскаленных слоев до сравнительно высоких пределов, и, таким образом, получать газ лучшего состава. Однако, вследствие связанных с этой конструкцией ряда недочетов, она применяется очень редко и то в исключительных случаях.

Верхняя часть шахты генератора состоит из железного кожуха, выложенного огнеупорным кирпичем. В этой части сбоку, обычно, расположено выходное отверстие для газов. Для загрузки угля может служить воронка любой конструкции, в зависимости от качества применяемого топлива.

На рис. 112 изображено оборудование, состоящее из ряда генераторов Кerpели, там же показаны механизмы, приводящие в движение зольниковые тарелки. На рис. 122 (стр. 419) представлен снимок центральной генераторной установки с угольными бункерами и электрическим краном, который обслуживает все помещение и подает уголь со склада в бункера. На рис. 121 дан вид на расположенную у генераторов платформу. Для загрузки воронок, каждый бункер снабжен наклонным спуском с коробчатой золотниковой заслонкой.

Описанный генератор приспособлен для работы с каменным или бурым углем, лигнитом, а также для весьма многозольных углей, которые раньше были совершенно непригодны для газификации. Генераторы этой системы изготавливаются трех размеров:

№	Диаметр шахты мм.	Приблизительная суточная производительность.		
		Каменного угля.	Бурого угля.	Лигнита.
1	2100	10—12 т.	20 т.	15 т.
2	2600	14—16 „	28—30 т.	20—22 т.
3	3000	18—20 „	до 40 т.	25 т.

Более старая конструкция типа Эргард и Земер (Ehrhard u. Sehmer), а также Тиссен и К^о (рис. 113) похожи на первоначаль-

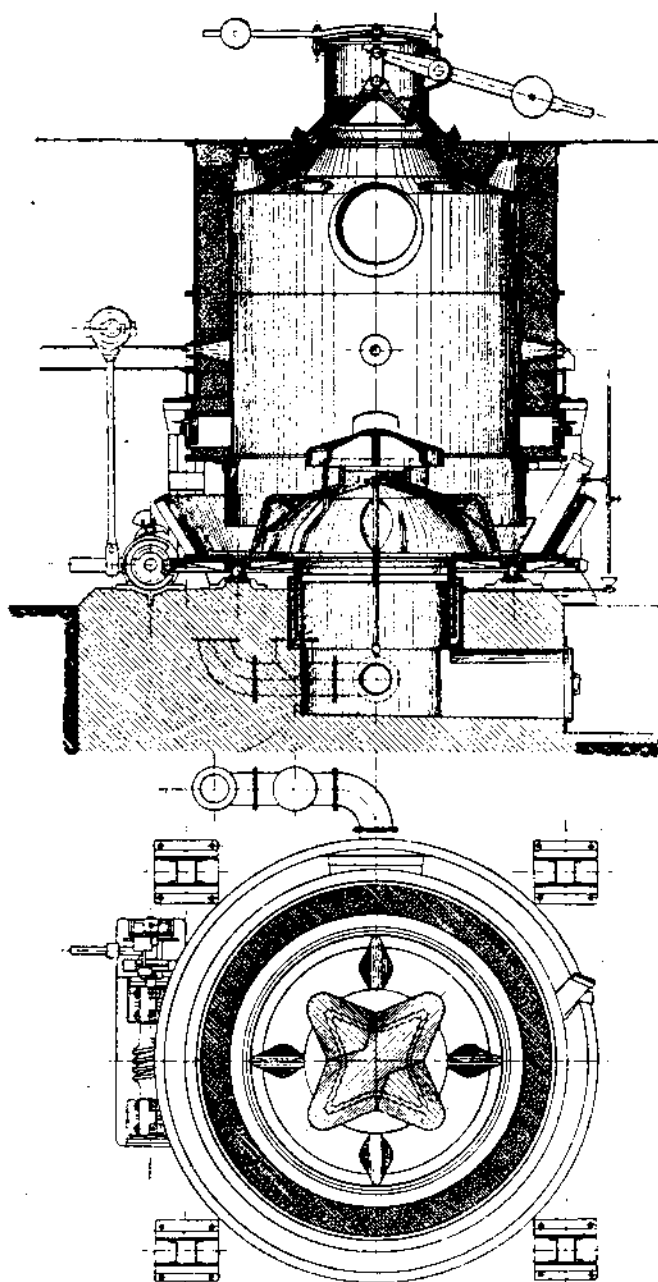


Рис. 114.

'мова шага", следует во всяком случае признать, что возможность вращения решетки в обратном направлении является преимуществом, особенно, когда в таком движении встречается надобность. На рис. 115 изображена целая батарея генераторов Пёттера. На переднем плане ясно виден упомянутый выше механизм для вращения решетки.

ную решетку „Керпели“; у них решетка составлена из горизонтальных ступенек, наподобие того, как у лестничной. Отдельные пояса входят друг в друга и сверху перекрыты колпаком, так что вся решетка скреплена одним толстым болтом и установленной в нижней ее части парой траверсов из коробчатого железа. Решетка Реманна (Rehmann) снабжена к тому еще рядом добавочных приспособлений, но в основе не отличается от вышеприведенных. Широкое распространение получила решетка Гильгера (Hilger), первоначально строившаяся фирмой Pötter (рис. 114). Она состоит из звездообразной покрышки и снабжена (особенность конструкции) приводом, который дает возможность вращать решетку и зольниковую чашу попеременно, то в одном, то в другом направлении (механизм, с так назыв. пилигримовым шагом — Pilgerschritt Antrieb). Такое движение, как полагают, вызывает интенсивное промешивание топлива и огневого пояса. В последнее время фирма Pötter выпускает свои генераторы уже не как генераторы конструкции „Hilger“, а как систему Пёттера (Pötter). Таких генераторов уже построено несколько сот штук. Каковы бы ни были мнения о ценности „пилигри-

Несомненно хорошую конструкцию вращающейся решетки выработала фирма „Сименс“ сообща с металлургическим заводом Ромбах. Колпак этой решетки построен чрезвычайно просто и прочно и снабжен толстыми ребрами. Воздух входит у основания этих ребер в направлении, противоположном вращению колпака, чем достигается большое сечение струи воздуха, и исключена возможность засорения отверстий.

Машиностроительный завод Berlin-Anhalt стал выпускать подобные же решетки с толстыми ребрами с дутьем, также направленным против вращения зольниковой тарелки.

Для работы генератора форма решетки не имеет такого значения, как солидность его конструкции и тщательность установки. Особенно это относится к зольниковой тарелке, на которой покоится решетка и весь груз угля: вследствие эксцентрикового вращения решетки, здесь возникают боковые напряжения. В смысле монтажа различают два типа конструкций: с шариковыми и роликовыми подшипниками. Первоначально при всех конструкциях применялись исключительно шариковые. Под основанием (дном) зольниковой тарелки имеется кольцевой паз, в котором размещаются шары из литой стали, диам. в 90 мм. Верхняя поверхность этого кольца соединена с чугунной зольниковой тарелкой; нижняя же, изготовленная из литой стали, укреплена на фундаменте. Вследствие наличия при движении боковых усилий обе половинки колец (верхняя и нижняя) разделены не по средней оси: нижнее кольцо заходит с внешней стороны выше центра шаров, так что последние никак не могут быть вытеснены из своей колеи. Изготовленные таким образом механизмы первоначально не давали удовлетворительных результатов. Это следует объяснить, главным образом, тем, что, из-за погони за дешевизной, применялись литые, необработанные шары. При тщательном же исполнении такого механизма с кованными или закаленными шарами из литой стали, двигающимися по колее из такого же материала, всякие возражения против такой конструкции отпадают.

В случае роликовых подшипников, к зольниковой чаше внизу прикрепляются болтами 6 стоек, несущих по одному горизонтальному и одному вертикальному ролику. Оба ролика упираются в кольцо из литой стали таким образом, что вертикальный движется по поверхности кольца и принимает на себя вертикальные усилия, т-е. полный вес, тогда как горизонтальный, упираясь в боковую плоскость кольца, препятствует боковому смещению чаши.

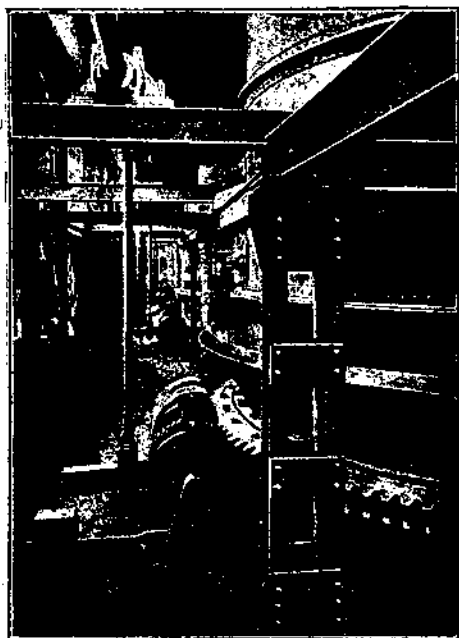


Рис. 115.

Конструкция эта может быть изменена таким образом, что поименованные стойки укрепляются на основной плите *b* и снабжаются регулирующим приспособлением, при чем оба ролика ходят по ободу *d* кольца, прикрепленного ко дну чаши. Во всяком случае следует обратить внимание на тщательное исполнение опор (закаленные болты и бронзовые втулки) и смазку роликов; боковые ролики должны быть снабжены регулирующим приспособлением, так как в противном случае регу-

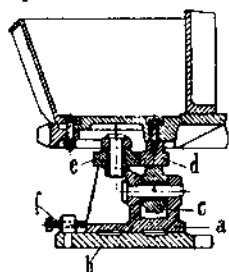


Рис. 116.

лярная и равномерная работа всего устройства почти немыслима (рис. 116 и 117).

Упрощение этой системы опор достигается применением конических поддерживающих роликов, снабженных для приема на себя бокового сдвига боковым выступающим ободом, благодаря чему особые боковые ролики оказываются лишними.

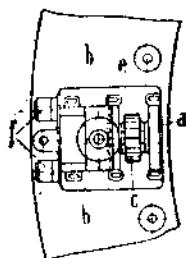


Рис. 117.

Преимущество роликовых опор состоит в том, что у генераторов с такими опорами остается внизу промежуток в 300 мм., дающий свободный доступ к роликам, которые, в случае нужды, могут быть сняты и заменены новыми. Недостаток этой системы заключается в том, что при недостаточно бдительном надзоре пространство под зольниковой чашей заполняется шлаками и тем самым дает повод к перебоям в работе. Стоимость обеих конструкций одинакова.

Зольниковая чаша вместе с решеткой приводится в движение червячным винтом и червячным ободом из литой стали.

К сожалению, многие заводы выпускают червячные винты в необработанном виде, так что часто, во время работы, лишь незначительная часть поверхности соприкосновения винта с ободом принуждена принимать на себя всю нагрузку, что нередко служит причиной поломок. Хорошая выделка именно этих частей и рассчитанные с запасом размеры обода червячного винта и приводного колеса являются мерилом ценности всего аппарата. Приводная шестерня в большинстве конструкций передвигается посредством собачки. Целесообразно придавать рычагу этой собачки сравнительно скупно рассчитанные размеры, чтобы, в случае чрезмерного усилия, произошла поломка зуба собачки, а не гораздо более ценных зубьев червячного хода или шестерен.

Сухой способ удаления золы (генераторы высокого давления). Удаление золы через край наполненной водой и находящейся во вращении зольниковой тарелки имеет свой предел, когда давление воздуха, вследствие очень плотно слежавшегося угля, становится слишком высоким. В таких случаях приходилось бы сильно увеличивать высоту гидравлического затвора, дабы воздух его не пробил, но тогда зола не в состоянии была бы подниматься до края столь высокой тарелки. В таких случаях необходимо применять сухое удаление золы, что возможно в генераторах с высоким давлением. Самый известный тип таких генераторов сконструирован Керпели. Генератор снабжен внизу совершенно плотно закрытым кожухом, снабженным на одном месте окружности сборным резервуаром для золы. Последний имеет запорный

колпак, так что зола может быть периодически удаляема без перерыва работы генератора.

Генераторы высокого давления могут работать с очень низким гидравлическим затвором или даже совершенно без него; для нижнего перекрытия шахты достаточно горизонтальной плиты, с которой зола снимается и направляется в сборник боковым гребком. Такой сухой способ особенно важен при работе на буром угле, зола которого образует с водой вязкую, трудно удалимую гущу. Зола некоторых сортов бурого угля, будучи смешана с водой, иногда затвердевает в цементнообразную массу, так что в таких случаях описываемый способ представляет большие удобства (см. стр. 380). Кроме того, зола бурого угля впитывает в себя, почти вплоть до высоты раскаленного слоя, значительное количество воды, отчего также страдает работа генератора. Поэтому у новых, специально изготовляемых для бурого угля, генераторов встречаются уже попытки отделения содержимого шахты от зольниковой чаши.

Генераторы высокого давления применяются лишь там, где обыкновенные конструкции отказываются работать.

Генераторы с жидкими шлаками. (Генераторы со спуском шлаков). Еще в 1841 году Эбельмен (Ebelmen) предложил конструкцию генераторов со спуском жидких шлаков, как это устроено у доменных печей. Однако только, приблизительно, 15 лет тому назад эта идея получила практическое применение. Такие генераторы, вследствие своего горячего хода, вырабатывают весьма богатый окисью углерода газ и обладают производительностью в 800—1000 кг. угля на 1 м² сечения шахты в час. Для получения легкоплавкого шлака прибавляется известковый камень, также шлаки из доменных или других металлургических печей. Понятно, что такие генераторы пригодны лишь для крупных производств и для постоянного однородного топлива, к которому, как то имеет место в домне, флюсы могут быть точно пригнаны.

Обычно, такие генераторы питаются исключительно коксом; чистая коксовая мелочь представляет известные затруднения и здесь, так как при форсированном ходе и высоком давлении увлекаются весьма значительные количества пыли. В виде флюса применяется присадка 10—15% доменных шлаков, так что вместе с жидким шлаком всегда получается и некоторое количество железа. В генераторе со спуском шлаков системы Вюрта (Würth) над соплами для воздуха вдувается и некоторое количество пара. Из одного кг. кокса получается 4,42 м³ газа с теплотворностью в 1200 кал. и содержанием 2% CO₂, 32% CO и 7,5% H₂. Газы уходят с температурой в 700°, а дутье подводится под давлением 600 мм. водяного столба. Такой генератор с расходом в 100 т. угля требует лишь немного большей площади, нежели генератор с вращающейся решеткой, расходующий соответственно 20 т.

В настоящее время общий интерес вызывает сухой генератор завода Georgs-Marienhütte, выпускаемый в продажу фирмой Eikworth u. Sturm, в Дортмунде. Он работает без добавки пара и требует для ожигения коксовой золы примеси основных мартеновских шлаков, или же шлаков из миксера. Высота генератора 5 м. Жидкий шлак спускается через каждые 3—4 часа, а железо через особое выпускное отверстие с промежутками в 8—10 часов. Газ содержит 0,3—0,7% CO₂, 23—33,5% CO и только 12 гр. влаги на 1 м³ газа, почему он и назы-

вается „сухим“ газом. Теплотворная способность его равна 1133 кал; в зависимости от состава, кокс с содержанием 86—88% углерода дает 4,8—5,0 куб. м. газа. Давление воздуха 400 мм. водяного столба; температура газа около 700°, давление его 50—70 мм.; расход воды для охлаждения около 250 литр. в мин. для генератора с производительностью в 30 тонн в сутки. Расход воздуха при этих условиях около 100 куб. м. в минуту при затрате энергии в 20 лош. сил. Температура протекающей воды 32°, а уходящей 44,5°Ц.

Для обслуживания требуется: 1 человек для загрузки и 1 для спуска; последний временами нуждается в подручном. Кирпичная кладка держится от 9 до 10 месяцев.

Несмотря на такие преимущества, особенно для специальных случаев, „спусковые“ генераторы в стекольной промышленности не применяются.

4. Выбор системы генераторов.

а) Газификация каменного угля. Вопрос о том, применить ли в отдельном конкретном случае простой шахтный генератор, или же таковой с вращающейся решеткой, зависит от требуемой производительности. При равномерном распределении угля и правильном уходе за топкой диаметр шахты, обычно, не превышает 3-х метров.

Мощности генераторов с вращающейся решеткой, несмотря на многочисленные конструкции, не очень разнятся друг от друга. Фирма Пёттер указывает следующие данные:

Таблица 68.

Род топлива	Размер генератора		
	2200 мм.	2600 мм.	3000 мм.
	7'2"	8'7"	9'10"
	т	т	т
Богемский бурый или германский сырой бурый уголь .	18—22	26—30	35—38
Рейнские или др. подобные брикеты из бурого угля .	18—22	26—30	35—38
Промытый орешек, смотря по качеству	11—15	16—20	22—26
Рудничный уголь с 20—30% пыли, смотря по качеству	10—14	15—19	21—24
Угольная мелочь с 50% пыли, в зависимости от качества.	9—11	13—15	17—19
Газовый или металлургич. кокс без пыли или антрацит	15—17	21—24	28—32
Коксовая зола 0—40 мм, с 25% пыли (ниже 10 мм) .	11—13	15—17	20—22
Брикеты из коксовой золы	14—16	19—23	26—30
Саарский уголь II сорт с 15% коксовой золы	10—11	14—15	18—19
Орешек из Верхней Силезии с 25% польского орешка	10—12	14—16	18—20
Французский уголь с долины Луары с 50% пыли . .	10—12	14—16	18—20
Северофранцузский уголь (Па-де-Кале) с 50% пыли (ниже 10 мм)	12—14	16—18	20—22
Южно-русский Донецкий уголь с 55—65% пыли (ниже 10 мм)	13—15	19—21	24—28
Сильно спекающийся английский уголь (Ньюкестль и Йоркшир) с 30% пыли (ниже 10 мм)	11—13	15—17	20—22

Для практики эти цифры рекомендуется понижать на 10—15%.

Шахтный генератор диаметром в 3 м. расходует в сутки 10—12 т. каменного угля (силезского на 10—20% больше); генератор с вращающейся решеткой диам. в 2,6 м. (единственный практически оправдавшийся размер)—около 13 т. Если принять в соображение, что с точки зрения производства работа на двух генераторах удобнее, нежели на соответствующей величины одним, то при суточном расходе в 25 т., вращающаяся решетка не даст никаких выгод. Зато при расходе свыше 50 т. экономичность ее превосходит шахтные генераторы. В предельных случаях решает задачу вопрос об угле и рабочей силе, так, напр., при угле, представляющем известные затруднения, применяют вращающуюся решетку, а при доброкачественном угле и не высоких требованиях, предъявляемых к качеству газа, останавливают свой выбор на шахтных генераторах.

Генераторное устройство, какой бы это ни было системы, постоянно следует рассчитывать с известным запасом, так как работа форсированным ходом всегда является источником неприятных хлопот.

Устаревшие газогенераторные сооружения должны быть непременно перестроены. Примером пусть послужит сообщение Новотны ¹⁾ (Nowotny) из Экампе, который, пользуясь кожухами и другими частями старых Вильсоновских генераторов, переделал последние в усовершенствованные системы Моргана и таким путем увеличил их мощность с 5000 кг. до 9—10000, уменьшив в то же время обслуживающий персонал на 3 человека. При этом качество газа улучшилось, а производительность поднялась. Таким образом, переустройство вполне окупилось, по его словам, в 6—8 месяцев.

б) Газофикация брикетов из бурого угля. Описанные выше генераторы для каменного угля, в общем, годятся без всяких изменений также и для брикетов из бурого угля. Высота засыпки в этом случае, в соответствии с рыхлостью брикетов, увеличивается на 30 см.; поэтому и шахта до вытяжного отверстия должна иметь соответствующую высоту. В случае генераторов с нижним гидравлическим затвором, следует принимать в соображение, что брикетная зола часто образует плотный слой и, как уже было указано раньше, образует с водой вязкую кашеобразную массу. В виду этого приходится, между прочим, работать и с более высоким давлением воздуха (см. стр. 380 и 397). Об устранении этих затруднений сказано ниже (стр. 403 и 405).

У генераторов Сименса едва ли придется производить какие либо изменения при переходе на брикеты. В случае вращающихся решеток возникает лишь вопрос, не вызовет ли форма решетки закупорки золой. Для брикетов пользуются весьма часто генераторами Пёттера. Так, напр., генераторы этой конструкции с диам. шахты в 2,1 м. с производительностью в 17,7 т. вырабатывают газ содержащий 3,82% CO_2 , 0,18% O ; 30,0% CO , 11,9% H_2 , 1,3% CH_4 , 52,8% N с теплотворной способностью в 1342 кал. Температура отходящих из генератора газов равна 530°, но в среднем она, в большинстве случаев, составляет ок. 400°. На основании указанного выше

¹⁾ Sprechsaal 55, 264 (1922 г.).

состава выход вычисляется в размере 2,87 м³ газа из 1 кг. брикетов, так что, при теплотворной способности топлива в 5158 к., получается коэффициент полезного действия до 80%.

Распространение новейших форм решеток показывает, что для бурого угля предпочитают более плоские решетки, как равно и звездообразная решетка Пёттера: при них легче получается более равномерное распределение воздуха, нежели при расположенных в несколько этажей башенных решеток старых систем.

При брикетном топливе требуется меньше пара, чем при каменном угле, так как в самих брикетах содержится до 12—15% влаги, которая выделяется в зоне сушки и обогащает газ нежелательным количеством влаги. Производительность генераторов с неподвижной решеткой и дутьем составляет 120 кг. брикетов на 1 м² сечения шахты, а генераторов с вращающейся решеткой— до 250 кг. Дальнейшие результаты работы генераторов сведены в одно целое ниже в таблице 70 и 71 (стр. 404 и 408).

Для превращения в газ брикетов бурого угля особенно привился генератор с вращающейся решеткой Саксония („Saxonia“), изготовляемый машиностроительным заводом Гроссе (Grosse) в Бишофсверде. Он состоит из обыкновенной кирпичной шахты, немного менее общепринятой высоты. Вращающуюся решетку составляет простой, в несколько этажей, колпак, подобный Моргановскому. Воздух входит в генератор через кольцеобразные щели между отдельными этажами шлема.

Фирма указывает следующую суточную производительность отдельных типов:

	Богемский бурый уголь до размера орешка II.	Каменный уголь	Брикеты
При диаметре в 1,5 м. . .	6— 8000 кг.	3— 5000 кг.	4— 6000 кг.
„ „ „ 2,2 „ . .	12—15000 „	8—10000 „	12—15000 „
„ „ „ 2,6 „ . .	20—24000 „	14—16000 „	18—20000 „

Рекомендуется и здесь принимать указанные мощности с известной осторожностью. Это самый дешевый генератор с вращающейся решеткой на рынке и, кстати, весьма распространенный на стекольных заводах.

с) Газофикация сырого бурого угля. Применение бурого угля для генераторов приобрело в последнее время совершенно особенную важность в германском топливном хозяйстве. Мы уже указали, что изготовление брикетов не может быть в достаточной степени расширено и что, следовательно, крупные производства должны стремиться к применению сырого бурого угля. В вопросе об его пригодности для генераторов главное значение имеет содержание воды и размеры кусков. Влажность германского бурого угля достигает, почти всегда, до 50—62%. Кусковой материал, даже с таким содержанием воды, может без затруднения идти в дело в генераторах соответствующего типа. Нужно только помнить, что при влажном угле высота слоя топлива всегда должна быть увеличена. В верхней зоне уголь подсушивается, благо-

состава выход вычисляется в размере 2,87 м³ газа из 1 кг. брикетов, так что, при теплотворной способности топлива в 5158 к., получается коэффициент полезного действия до 80%.

Распространение новейших форм решеток показывает, что для бурого угля предпочитают более плоские решетки, как равно и звездообразная решетка Пёттера: при них легче получается более равномерное распределение воздуха, нежели при расположенных в несколько этажей башенных решеток старых систем.

При брикетном топливе требуется меньше пара, чем при каменном угле, так как в самих брикетах содержится до 12—15% влаги, которая выделяется в зоне сушки и обогащает газ нежелательным количеством влаги. Производительность генераторов с неподвижной решеткой и дутьем составляет 120 кг. брикетов на 1 м² сечения шахты, а генераторов с вращающейся решеткой— до 250 кг. Дальнейшие результаты работы генераторов сведены в одно целое ниже в таблице 70 и 71 (стр. 404 и 408).

Для превращения в газ брикетов бурого угля особенно привился генератор с вращающейся решеткой Саксония („*Saxonia*“), изготовляемый машиностроительным заводом Гроссе (Grosse) в Бишофсверде. Он состоит из обыкновенной кирпичной шахты, немного менее общепринятой высоты. Вращающуюся решетку составляет простой, в несколько этажей, колпак, подобный Моргановскому. Воздух входит в генератор через кольцеобразные щели между отдельными этажами шлема.

Фирма указывает следующую суточную производительность отдельных типов:

	Богемский бурый уголь до размера орешка II.	Каменный уголь	Брикеты
При диаметре в 1,5 м. . .	6—8000 кг.	3—5000 кг.	4—6000 кг.
„ „ „ 2,2 „ . .	12—15000 „	8—10000 „	12—15000 „
„ „ „ 2,6 „ . .	20—24000 „	14—16000 „	18—20000 „

Рекомендуется и здесь принимать указанные мощности с известной осторожностью. Это самый дешевый генератор с вращающейся решеткой на рынке и, кстати, весьма распространенный на стекольных заводах.

с) Газификация сырого бурого угля. Применение бурого угля для генераторов приобрело в последнее время совершенно особенную важность в германском топливном хозяйстве. Мы уже указали, что изготовление брикетов не может быть в достаточной степени расширено и что, следовательно, крупные производства должны стремиться к применению сырого бурого угля. В вопросе об его пригодности для генераторов главное значение имеет содержание воды и размеры кусков. Влажность германского бурого угля достигает, почти всегда, до 50—62%. Кусковой материал, даже с таким содержанием воды, может без затруднения идти в дело в генераторах соответствующего типа. Нужно только помнить, что при влажном угле высота слоя топлива всегда должна быть увеличена. В верхней зоне уголь подсушивается, благо-

даря пронизывающим его газам, но все же удерживает в себе еще значительное количество влаги, с которой опускается в более глубокие слои. По этой причине, при сыром топливе слой огня опускается чрезвычайно низко. Так как горячие газы свое тепло тратят на нагревание и испарение лежащих сверху слоев влажного угля, то, когда температура газов в этой области опускается ниже 100° , наступает предел возможности газообразования: выделяющаяся вода вместе с осаждающейся смолой образуют плотную массу, которая склеивает весь угольный столб и не пропускает больше газа. Ясно, что этот предельный случай наступит скорее при мелкозернистом материале, напр., при землистом буром угле, нежели при кусковом. По той же точно причине, кусковой, хотя и сырой, торф легче превращается в газ, нежели землистый бурый уголь.

Из этих кратких рассуждений следует, что при работе с бурым углем тонкая зона огня весьма чувствительна. Ручная работа легче нарушает равновесие топки: такое же действие производит и всякая неправильность в удалении золы. Для производства газа из сырого бурого угля генератор должен автоматически поддерживать нормальное состояние огневой зоны, а потому равномерное распределение воздуха и аккуратное удаление золы здесь имеют главенствующее значение.

Более старые генераторы Сименса работают удовлетворительно с кусковым бурым углем среднего размера; этот уголь при малом напряжении генератора успевает в шахте подсохнуть раньше, чем он попадает на решетку, кроме того, вследствие незначительной скорости газа и воздуха, раскаленный слой слегка поддерживается в состоянии равновесия. Но не все без исключения генераторы с круглой шахтой в той же мере подходят для сырого бурого угля, особенно, потому, что зола в применяемом, обычно, гидравлическом затворе образует с водой клейкую массу, которая не может быть равномерно удалена по всему сечению.

Генераторы с вращающейся решеткой годятся, все без исключения, для отсеянного бурого угля, если только содержание пыли не слишком велико.

В средней Германии встречается много хрящевого бурого угля, превращающегося легко в газ. В генераторе Пёттера (диам. 2,6 м.) непресеянный рядовой уголь из местности около Шенебека, содержащий 47% влаги, 5% золы, 20% углерода, 2% серы и 26% летучих веществ, дал газ состава: 5,91% CO_2 , 25,6% CO , 1,81% CH_4 , 0,68% C_mH_n , 0,24% O_2 , 54,51% N_2 и 11,25% H_2 с теплотворной способностью в 1300 кал. Такой уголь (из округа Гельмштадт), безусловно, относится к самым лучшим сортам. Бурый уголь из разработок Bruckdorf-Nietleben в непресеянном виде, при содержании 65% мелочи (ниже 10 мм.) и 49,36% воды, дал газ с 8,6% CO_2 , 21,1% CO и теплотворной способностью в 1166 кал., причем пропускная способность вращающейся решетки диам. 2,6 м. составляла 15 т. в сутки. Обширные опыты с рейнским бурым углем опубликованы в „Stahl und Eisen“ 1920 г., стр. 1065, где сравниваются результаты газования брикетов и сырого бурого угля. Диаметр шахты равнялся 2,6 м. ($=5,3 \text{ м}^2$ сечение шахты), а высота от конуса перекрытия решетки до свода шахты $=3,6 \text{ м}$.

При пользовании брикетами слой горючего (= высоте загрузки без пояса шлаков) поддерживался на высоте в 1100 мм. над колпаком решетки. При опытах с сырым бурым углем пришлось уже на второй день перейти к высоте столба в 1300 мм. Результаты целого ряда исследований о расходе сырого угля приведены в главе о топливе на стр. 352—353.

В среднем по этой таблице состав отдельных частей выразится следующим образом:

H ₂ O	57,1%
C	27,1 „
зола	2,5 „

а нижний, полученный калориметрически, предел теплотворной способности = 2090 кал.

Результаты газификации сведены в следующей таблице:

Таблица 69.

Результаты исследований газификации рейнских бурых углей.

1	2	3		4	5					6	7	8	9	10	11	12					
Время Март 920 г.	Высо- та слоя угля мм	Пропускная способность		Содер- жание С в ос- татках %	Состав сухого угля в объемн. % CO ₂ O ₂ CO CH ₄ H ₂					Точ- ка ро- сы °C	Тем- пер. воз- духа °C	Относ. влажн. воз- духа %	Барометр. давление мм ртути	Тем- пер. газа °C	На- пор воз- духа мм водяно- го столба	Да- вле- ние газа					
		всутки	на м ² в 1 час кг/																		
2	1400	18,0	143	7,8	9,2	0,2	22,3	1,8	10,3	74	14	66	765	212	129	40					
3	1300	19,5	153	7,6	10,4	0,0	21,5	1,3	12,4	73	14	74	773	206	224	39					
4	1390	27,5	216	8,8	9,0	0,2	24,5	1,3	12,7	74	13	70	765	191	228	41					
5	1320	23,5	185	8,1	9,0	0,2	24,4	1,4	12,9	76	13	68	755	201	223	40					
31	1350	19,1	150	8,1	9,0	0,1	23,8	1,3	11,3	76	14	65	756	100	160	40					
Сред- нее	1350	21,5	169	8,1	9,3	0,1	23,5	1,4	11,9	75	14	69	763	200	193	40					

При опытах с сырым бурым углем водяного пара не прибавляли. Полученный газ содержал около 9,3% CO₂, 23,3% CO, 1,4% CH₄ и 11,9% H₂. Давление воздуха равнялось 190 мм водяного столба, а давление газа 40 мм при температуре в 200° C. Содержание воды в сыром газе равнялось 35,9%, что соответствует 372 гр. на 1 куб. м. газа при 15° C. Генератор с вращающейся решеткой при диаметре шахты в 2,6 м. пропускал в сутки 21,5 т. или 169 кг. угля на 1 м² сечения шахты в 1 час. Вследствие значительного содержания влаги, температура горения газа, включая 10 гр. смолы, равнялась всего 1334°, тогда как сухой газ мог бы дать температуру в 1629°. Уже отсюда можно сделать вывод, что для проведения некоторых процессов, (также и в производстве стекла) газ из сырого бурого угля может быть годен только после предварительного отделения воды. Это достигается путем охлаждения газа, причем выделяется и смола. Так как многие сорта сырого бурого угля дают значительный выход смолы, то возможность продажи последнего является важным фактором экономичности газования бурого

угля. При этом добывание смолы высокого качества (смола, добытая при низкой температуре) особенно важно. Следует, однако, иметь в виду, что устройство для охлаждения газа и для добывания смолы значительно удорожает все генераторное устройство и затрудняет газование. Поэтому, такие устройства могут оказаться экономически выгодными лишь при крупном производстве.

В последнее время появились новые конструкции генераторов с вращающимися решетками, которые оказались особенно пригодными для работы с сырым бурым углем.

В средней Германии имеет значительное распространение генератор Кейла (Keula), изображенный на рис. 118. Он снабжен плоской неподвижной решеткой, занимающей почти всю площадь сечения шахты и, таким образом, дающей воздуху доступ в генератор по всему этому сечению. Воздух подводится через кронштейны, на которых лежит решетка и которые прикреплены к замыкающему основанию шахты кольцу. Такой способ подводки воздуха дает возможность, в случае закупорки воздушных щелей застрявшей золой или по другим причинам, производить очистку снизу, со стороны дна тарелки, без разгрузки генератора. S-образный скребок вращается, по мере надобности ¹⁾, по поверхности этой решетки и медленно сдвигает золу к периферии, где она падает через край решетки в наполненную водой тарелку. Таким образом, содержимое генератора почти совершенно отделено от воды, чем устранена возможность впитывания влаги гигроскопической золой и охлаждения пояса горения. По указаниям фирм такой генератор с диам. шахты в 2,6 м. при нормальном ходе, пропускает в час на 1 кв. м. сечения шахты 160—240 кг. (20—30 т. в сутки) сырого германского бурого угля, или 125—175 кг. буроугольных брикетов (16—22 т. в сутки). При особо хорошем угле производительность бывает и выше.

Особенно интересная конструкция выпущена в свет Обществом Лурги (Lurgi), преемником Акц. Об-ва для газофикации топлива. Генератор названной фирмы с решеткой в форме стола изображен на

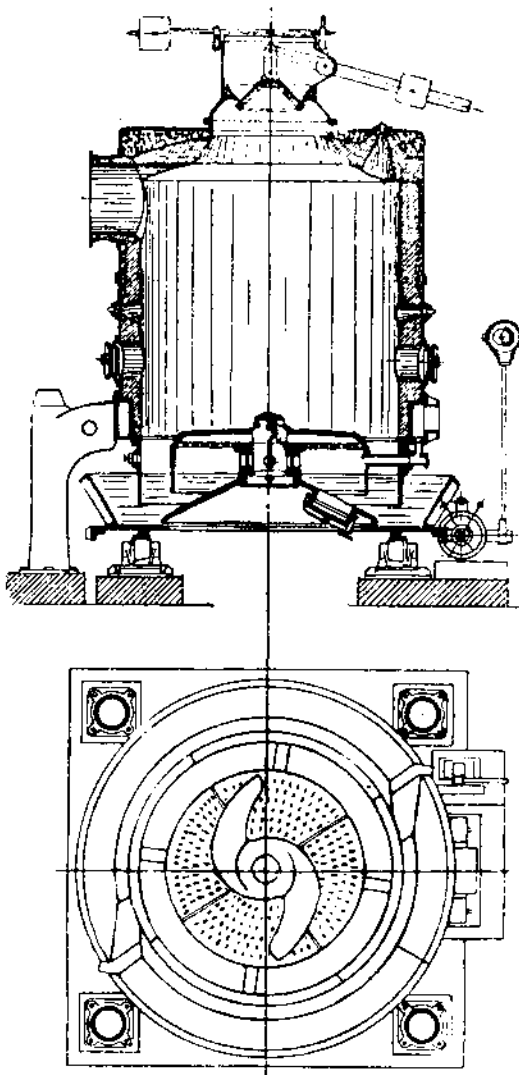


Рис. 118.

¹⁾ Нет надобности, чтобы скребок работал безостановочно.

Таблица 70.

Результаты испытаний газификации сырого бурого угля и брикетов из бурого угля в средних числах.

№№ по порядку	Т О П Л И В О		Сырой бурый уголь	Брикеты из бурого угля
1	Нижнее значение теплотворн. способн. на 1 кг	теплов. един.	2090	4800
2	Высота слоя угля	мм.	1350	1100
3	„ огневого пояса	мм.	175	250
4	Пропускн. способность генераторов в сутки	т.	21,5	15,8
5	Пропускн. способность на м ² и час	кг.	169	124
6	„ „ сухого топл. в сутки	т.	9,2	13,4
7	Пропускн. способность сухого топл. на м ² в час	кг.	72,5	105
8	Сравнит. велич. пропускн. спос. сух. топл.	—	0,69	1,00
9	Давление воздуха	мм. вод. столб.	193	200
10	„ пара	атм.	—	1/2
11	Температура газа в генераторе	°Ц.	200	420
12	„ т. насыщения газа парами (росы)	°Ц.	75	53
13	Давление газа	мм вод. столб.	40	40
14	Содержание углерода в остатк.	%	8,1	13,7
15	Выход сухого газа при переводе на 1 кг топлива при 15° Ц. и давл. 1 кг/см ²	м ³	1,59	3,11
16	Горючие вещества в сухом газе	объемн. %	36,6	42,1
17	Количество влаги на 1 м ³ сухого газа при 15° Ц.	гр.	372	106
18	Нижняя теплотворн. способн. 1 куб. м. при переводе на 15° Ц. и 1 кг/см ²	теплов. един.	1044	1236
19	1 кг. топлива развивает в газе	„	1660	3830
20	Теплотехнический коэффиц. полезн. действия	η	0,80	0,79
21	Полученная связанная теплота в сух. холодн. газе в сутки	млн. тепл. ед.	35,7	60,5
22	Сравнение чисел п. 21, приведением к 1	—	0,59	1,00
23	Температура горения холодн. сух. газа	°Ц.	1629	1783
24	Температура горения холодн. влажн. газа без смолы	°Ц.	1288	1665
25	Температура горения холодн. сырого газа, содержащего 10 гр. смолы	°Ц.	1334	1701

рис. 119. Совершенно плоская решетка здесь расположена ниже кладки шахты; при помощи своеобразной комбинации из двух вращательных движений зола медленно передвигается от центра к периферии, чем достигается непрерывная очистка по всей окружности генератора. Содержимое шахты также и здесь совершенно отделено от воды затвора. Генератор с столообразной решеткой испытывался параллельно и рядом

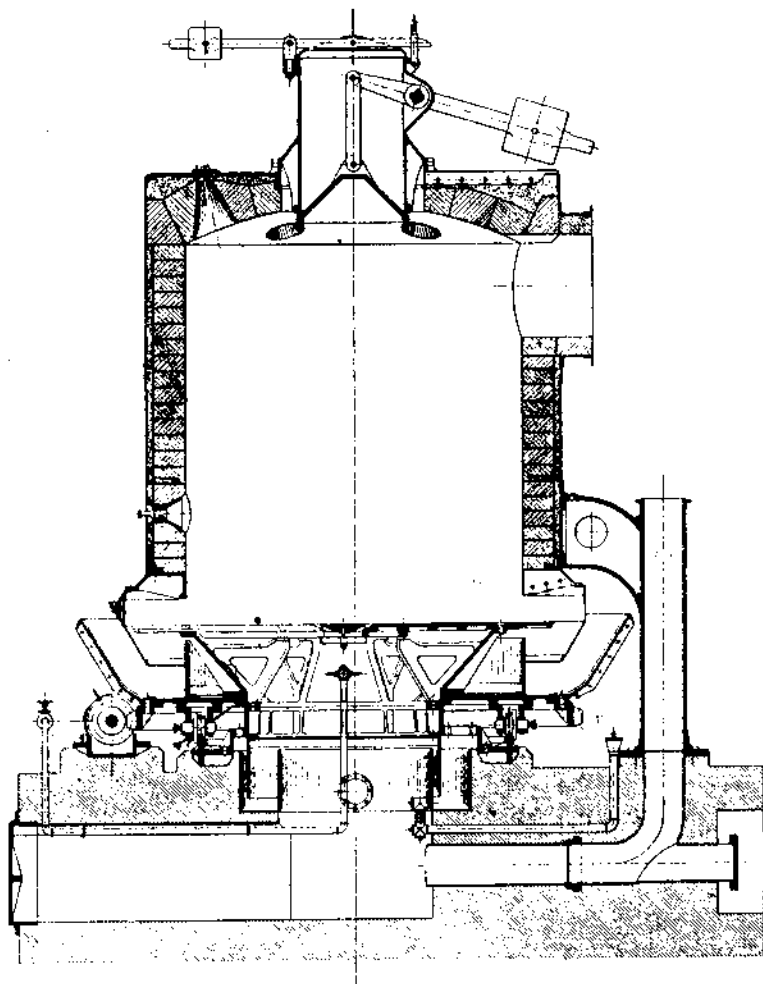


Рис. 119.

с шахтами с вращающейся решеткой известных до сих пор конструкций; сорт и качество угля были одни и те же. Оказалось, что при 4-х недельном пробном ходе фактически почти не требовалось никакой шуровки, причем пропускная способность, вместо 18 т. у генератора с вращающейся решеткой, повысилась у пробного в среднем до 27—28; при более форсированном ходе производительность могла быть доведена без затруднений до 33—34 т. Из сырого бурого угля, содержащего 52% воды, получался газ с теплотворной способностью в 1309 кал., причем зола содержала всего 6,45% горючих веществ, что соответствует потере углерода в 0,5% от веса пропущенного угля.

Эти результаты показывают, что превращение в газ сырого бурого угля, содержащего 52% влаги, возможно с хорошим успехом, если только речь не идет о ясно выраженном землистом угле. Если влажность газа слишком сильно понижает его теплотворную способность, то нетрудно путем охлаждения выделить, как уже объяснено выше, воду и, таким образом, получить газ совершенно пригодный для большинства промышленных надобностей. Нельзя, конечно, при этом умолчать, что удаление образующихся сточных вод, подчас, является трудноразрешимой задачей, если только их нельзя перекачивать на мусорные и т. п. рыхлые насыпи, где бы они медленно всасывались. Часто эти воды испаряются в холодильных башнях; частично также применяются для насыщения воздуха, идущего в генераторы.

Для превращения в газ землистого (рыхлого) сырого бурого угля также и эти конструкции не пригодны. Неоднократные попытки показали, что при известной температуре, лежащей около 90°, уголь, смола и вода образуют тестообразную гущу, исключаящую всякую возможность ее газования. В таких случаях уголь следует подвергать предварительной просушке в особых приспособлениях.

Для газификации сырого бурого угля в последние годы часто пытались применить своеобразной конструкции генераторы Геллера (Heller). Они состоят из совершенно простой прямоугольной шахты, очень широкой наверху и сильно суживающейся книзу. Воздух входит снаружи в самом узком месте через сопла, размещенные по двум противоположным стенкам шахты. Главное преимущество такого устройства состоит, будто бы, в том, что в узкой, кверху расширяющейся, шахте воздух распределяется весьма равномерно, а раскиданный по большой площади верхней части уголь, прежде чем подвергаться газификации, медленно подсушивается. Таким образом, теплота самого газа почти полностью передается свежему топливу, что, в свою очередь, способствует большему использованию тепла. Результаты описанной системы, как и следовало ожидать, весьма различны: с некоторыми сортами богемского угля, которые вообще легко газифицируются, эти генераторы себя оправдали и нашли сильное распространение, причем в Богемии применяются также и на стекольных заводах. Производительность одной такой шахты = 5—6 т., так что, обычно, их требуется значительное количество. Но, когда приходится работать со шлакующими углями, такая суживающаяся книзу шахта в короткое время превращается в одну застывшую шлаковую глыбу, с которой ничего уж не поделаешь.

Для возможности или облегчения работы на таком угле Блецингер (Blezinger) предлагает оригинальное средство: под шахтой он ставит выдвижную тележку с решеткой, с которой соединяет дутье. Когда решетка засорится, тележку выдвигают, и заменяют ее другой со свежей решеткой. Таким образом, не особенно нарушается положение и работа угольного слоя, и под генератором удается иметь незасоренную решетку. Отверстия и щели между тележкой и шахтой плотно замазываются глиной.

Генераторы Блецингера, бесспорно, сослужили хорошую службу во время угольного голода, но для нормальной постоянной работы они совершенно непригодны.

d) **Газификация торфа** представляет весьма мало затруднений, если только он содержит не более 30% воды. Всякая простая шахта, диаметром

в 2 и больше метра, пригодна для этой цели; высота слоя топлива должна быть приблизительно в 2 метра, а расстояние от решетки до нижнего края выходного отверстия не меньше 3-х метров. Для небольшой производительности пригодна горизонтальная решетка, причем с обеих сторон ее часто прибавляется несколько ступенек для более легкого перемешивания и разрыхления шлакового слоя. У круглых шахт эти ступеньки иногда заменяются вертикально укрепленными прутьями, так что решетка получает вид корзинки и называется тогда корзинообразной.

На стр. 382 уже указано, что превращение торфа в газ представляет для стекольных заводов, расположенных вдали от каменноугольных копей, но близко к торфяникам, большие перспективы. Нормальные торфяные кирпичи (какими они получаются после резки) слишком громоздки для генератора, и, потому, их приходится дробить. Куски величиной в кулак или яйцо являются наиболее подходящими.

Пропускная способность простого шахтного генератора составляет 160—200 кг. в час; вращающаяся решетка оказывается здесь излишней, так как зольность торфа очень мала: всего около 2%. Однако, для больших производств такая решетка, все-таки, представляет известные выгоды. Давление воздуха примерно около 100 мм., температура газов при выходе из генератора 350—400°. В зависимости от состава золы добавляется некоторое количество пара, но гораздо меньше, нежели при каменном угле (температура смеси пара и воздуха около 45°). Вследствие незначительного количества золы, спускание шлаков производится не ежедневно, а через каждые трое суток.

Торфяной газ содержит много метана (CH_4) и сгорает в печи светящимся пламенем. Изготовленный из торфа верховых торфяников газ содержит очень мало серы (напр. 0,07 гр. на 1 м³).

В сталелитейном заводе Георга-Марии анализы торфяного газа в текущем производстве дали следующие результаты:

CO_2	O_2	CO	H_2	CH_4	Теплотв. способн.
4,8	0,0	28,0	12,3	3,6	1491
5,2	0,2	26,0	12,0	2,6	1339
4,6	0,4	27,2	10,0	2,8	1341
5,8	0,0	25,0	11,2	1,8	1218
4,2	0,4	29,0	10,4	2,0	1340
8,0	0,2	25,2	13,0	2,6	1326
3,8	0,4	29,0	9,4	2,1	1344
5,0	0,4	29,2	14,0	1,6	1405
5,8	0,6	26,4	13,0	2,6	1379
6,0	0,2	26,0	13,2	2,0	1285

Из сказанного следует, что газ из торфа весьма пригоден для стекольного производства, и, в интересах топливного хозяйства, крайне желательно, чтобы стекольные заводы посвящали этому вопросу больше внимания.

В последнее время снова принялись за опыты с брикетированием торфа. Изготовленные брикеты представляют собой великолепное твердое топливо, не уступающее по качеству брикетам из бурого угля. Применение их зависит лишь от стоимости, относительно которой в настоящее время еще нет окончательных данных.

е) Сравнение результатов различных видов топлива. Уже при обсуждении результатов работы с каменным углем было указано, что на германских стекольных заводах использование мощности генераторов не велико (см. стр. 398). Это впечатление подтверждается сравнительными исследованиями Маураха (Maurach)¹⁾.

Они показывают, что на стекольных заводах старые генераторы со ступенчатой решеткой (генераторы Сименса) пропускают 40—50 кг. каменного угля на 1 кв. м. сечения шахты в час. Эта нагрузка, конечно, весьма низка. У генераторов без решетки следует все сечение шахты рассматривать практически, как площадь решетки. Генераторы с дутьем могут свободно выдерживать нагрузку в 80—100 кг. угля на 1 кв. м. сечения шахты.

Т а б л и ц а 71.

Генераторы и их нагрузка.

(по Маураху).

№№ по порядку.	Расход топлива (каменный уголь 7000 калор.)		Г е н е р а т о р		Сечение шахты.		Нагрузка на 1 м ² сечения в час.
	г. в сутки.	кг. на 1 кв. сплавленного стекла	Система	Колич.	одного генератора м ²	всех генераторов вместе м ²	
1	35,0	0,56	Круглая шахта с дутьем и паром	7	5,31	37,17	40
2	23,0	0,79	Генератор Сименса с естеств. тягой	11	2,2	24,2	40
3	18,5	0,80	То же	4	2,56	10,24	75
4	11,8	0,91	" "	5	2,15	10,75	46
A	16,5	1,10	Прямоугольное сечение шахты	3	3,08	13,92	50
	-	---	Круглая шахта с дутьем и паром	1	4,68		
B	13,5	1,23	Генератор Вильсона . .	3	4,44	13,32	42
C	3,5	2,43	Саксония с вращ. решеткой	1	5,31	5,31	28

¹⁾ Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure, том 67, стр. 517 (1923 г.).

Для полноты картины из труда Маураха, здесь приведены числа из его таблицы 5 (см. табл. 71), которые изображают работоспособность генераторов. Данные относятся к 4 ванным и 3 горшковым печам: А, В, С и касаются работы генераторов, размеров печей, регенераторов и скорости истечения газов в горелках. Соответственные дальнейшие данные для этих устройств мы находим в главе 8 о печах, где в соответствующих графах 1—4 и А, В, С можно найти относящиеся к тому или другому оборудованию числа.

Цифры показывают, с какой осторожностью, именно в стекольной промышленности, дается генераторам нагрузка. Так, напр., в устройстве „С“ нагрузка генератора с вращающейся решеткой чересчур низка. Нет надобности доказывать, что такого рода осторожность является преувеличенной. Но, с другой стороны, приходится с известной осмотрительностью относиться к цифрам и указаниям, помещенным в каталогах фирм, строящих генераторы. Поэтому, при всяких расчетах следует брать с запасом и осмотрительно количество генераторов, размеры клапанов, трубопроводов и т. п.

В таблице 72 представлены составные части газа от разного рода топлива.

Таблица 72.

Состав в объемных % и теплотворная способность генераторных газов из топлива разного рода.

	Каменный уголь.	Сырой бурый уголь.	Брикеты бурого угля.	Торф.	Газ из коксовых печей.
Водород H_2	12,0	11,3	7,5	11,0	50,5
Болотный газ CH_4	2,0	0,6	2,0	4,0	29,2
Тяжелые углеводороды $C_{10}H_{22}$	0,2	0,2	0,4	—	—
Оксид углерода CO	24,4	23,4	31,5	19,1	6,3
Углекислый газ CO_2	7,0	8,8	3,5	11,7	2,2
Азот N_2	54,4	55,7	55,1	54,2	9,4
Удельный вес	1,153	1,184	1,180	1,186	0,524
Теплотворн. способн. кг. кал/м ³	1250	1084	1390	1220	4330

В недавнее время Фридман (Friedmann)¹⁾ дал сравнительные данные относительно производительности и стоимости генераторов. Эти данные основаны на исследованиях и опытах, произведенных теплотехническим бюро Германской стекольной промышленности во Франкфурте на Майне.

Они сведены в таблицах 73 и 74.

¹⁾ Glasi. Berichte 3, 8 (1925 г.).

Таблица 73.

Нормальная часовая пропускная способность различных генераторов в кг. на 1 кв. м. сечения шахты.

	Сырой бурый уголь.	Брикеты из бурого угля и Богемский бурый уголь.	Каменный уголь.
Старые генераторы Сименса	60—90	50—70	30—50
Генераторы с крышеобразной решеткой . .	110—150	80—100	50—80
Генераторы с круглой шахтой и неподвиж. решеткой	—	80—100	50—80
Генераторы с вращающ. решеткой	150—200	120—160	90—120

Таблица 74.

Приблизительная стоимость сооружения (июль 1924 г.) устройства для газификации 40.000 кг. брикетов из бурого угля в сутки.

В цену включены: стоимость шахты с кирпичной кладкой и принадлежностями, вентилятора, а также трубопроводов и арматуры у генераторов.

Устройство без запаса			Устройство с запасом			
	Пропускн. спос. в кг./м ² в час	Цена в марках		Нормально в ходу	Пропускн. спос. в кг./м ² в час	Цена в марках
2 генератора, диам. 2,6 м. каждый, с вращающейся решеткой	157	37000—60000	3 генератора диам. 2,6 м. с вращающейся решеткой	2 генер.	157	50000—80000
или 3 генератора диам. по 2,2 м. с вращающейся решеткой	146	45000	4 генератора диам. 2,2 м. с вращающейся решеткой	3 „	146	57000
или 3 генератора, диам. 2,6 м. с круглой шахтой, с неподвиж. решеткой	104	30000—35000	4 генератора диам. 2,6 м. с круглой шахтой и неподв. решеткой	4 „	79	38000—45000
или 5 генерат. диам. по 2,2 м. с круг. шахтой и неподвиж. решеткой	88	40000—45000	5 то же, диам. 2,2 м.	5 „	88	40000—45000
или 5 генераторов 2,2×1,56 м. сечения каждый, с крышеобразн. решеткой	98	27000	6 генераторов 2,2×1,56 м. сечения с крышеобразной решеткой	6 „	81	32000

5. Вспомогательные устройства.

а) Подводка пара и воздуха. Мы уже знаем, что пароструйные приборы нельзя рекомендовать для генераторов, тем не менее они являются целесообразным и дешевым резервом на случай остановки, по какой-либо причине, вентилятора. При пароструйных инжекторах расход пара считается в размере 1 кг. (с давлением в 3—5 атм.) на каждые 50 куб. м. воздуха. Так как на 1 кг. угля расходуется от 4 до 4,5 м³ воздуха, то количество расходуемого пара в килограммах составляет 8—10% от веса затраченного в генераторе угля. Вследствие потерь на конденсацию, приходится практически принимать расход пара в удвоенном размере.

Если воздух подводится через одну чугунную стойку, то на такой же второй может быть установлен вентилятор. В иных случаях в воздухопровод вставляют тройник, к одному колену которого прилаживают вентилятор, а другое соединяют с пароструйным аппаратом. Воздухопровод всегда прокладывается с некоторым уклоном. Если это упущено, то по пути следует просверлить люки для удаления конденсационной воды.

Для выбора требуемого размера вентилятора служат данные фирмы Schiele, указанные в таблице 75 (стр. 412).

Потребное давление колеблется от 30—200 мм. водяного столба при каменном угле, до 300 мм. при буром. Однако, при правильной работе и умело рассчитанной установке, должно хватать давление в 80—100 мм. Количество воздуха при каменном угле принимается, обычно, в размере 5 куб. м. на 1 кг. С; в действительности же, на практике, расходуется 4,3 куб. м. смеси воздуха и пара.

В новейшее время часто применяется автоматический регулятор давления воздуха; работа его находится в зависимости от давления газа. Эта регулировка оказывается особенно ценной в крупных установках, где, в зависимости от разного сопротивления в разных генераторах, производительность последних не одинакова. Несмотря, однако, на несомненные выгоды, такие регуляторы еще не нашли себе широкого распространения.

Для получения пара, наряду с совершенно самостоятельными котельными установками, существуют еще два способа: 1) Отходящие газы используются для обогрева поставленных на пути паровых котлов, специальным способом обслуживаемых, и 2) при помощи особых аппаратов, сквозь которые вентилятором прогоняются орошаемые водой горячие газы, благодаря чему вода испаряется. Полученная смесь отходящих газов и водяных паров с добавлением свежего воздуха нагнетается в генератор. Среди установок описанного типа наибольшего распространения достигла система фирмы Бендер и Фремс (Bender u. Främs). Здесь в кирпичной камере сжигается часть генераторных газов, а навстречу горячим продуктам горения по ряду железных листов, число которых устанавливается в зависимости от производительности генератора, течет вода. Смесь из содержащих водяные пары продуктов горения и свежего воздуха, с температурой около 150° и содержанием около 1% углекислого газа, вводится под решетку генератора. По имеющимся данным, для превращения 1 килогр. каменного угля в газ, требуется около 3 куб. м. смеси. На испаритель, в общем, тра-

Таблица 75.

Производительность вентиляторов высокого давления фирмы Г. Шиге и Ко, Франкфурт на Майне — Бокенгейм.

№ расхода	Расход угля		Расход воздуха в 1 минуту = 5 м³ на 1 кгр. угля	Производительность вентилятора при числе оборо- тов в минуту		Давление мм вод. ст.		Расход спины		I. Вентилятор высокого давления для непосредственного соединения с электромотором постоянного тока в 220 вольт. Вес вентилятора без мотора в кгр.	II. Вентилятор высокого давления со скрещ. ре- менн. привод. без при- надлежностей			Вес в кгр.	Фабричный № типа вентилятора
	в сутки в тоннах	в 1 мин. в кгр.		от	до	мм	мм	РН	РН		Шкив диаметр в мм	ширина в мм			
1	5	3,48	18	1600 — 2050	70	250	0,5	2,8	100	100	70	115	42/142		
2	10	7,00	35	1300 — 2425	70	250	0,8	4,7	160	120	80	185	43/143		
3	15	10,42	52	1000 — 1875	70	250	1,25	7,5	250	150	90	310	44/144		
4	20	13,82	70	875 — 1620	70	250	1,5	9	300	175	100	360	44a/144a		
5	30	20,82	105	780 — 1445	70	250	1,9	11	420	200	100	500	45/145		
6	40	27,77	139	700 — 1300	70	250	2,6	16	515	225	125	600	45a/145a		
7	50	34,72	174	615 — 1130	70	250	3	17,8	720	250	150	835	46/146		
8	60	41,67	204	550 — 1000	70	250	4	23,7	860	275	160	1050	46a/146a		
9	70	48,71	244	550 — 1000	70	250	4	23,7	860	275	160	1050	46a/146a		
10	80	55,55	278	480 — 885	70	250	5	27	1300	300	180	1550	47/147		
11	90	62,43	312	480 — 885	70	250	5	27	1300	300	180	1550	47/147		
12	100	69,44	350	380 — 703	70	250	7	42	1975	350	200	2300	48/148		

тятся около $3\frac{1}{2}\%$ расходуемого в генераторе угля. Так как углекислый газ частично разлагается с образованием СО, то излишний расход топлива отчасти компенсируется. Описанный способ представляет известные выгоды, особенно там, где котельная установка отстоит далеко, и, вследствие этого, получаются большие потери от конденсации пара в паропроводах. Вместо сжигания свежего генераторного газа, можно для этой цели также пользоваться отходящими из печи продуктами горения¹⁾.

б) Затворы для шуровочных отверстий. Для защиты рабочих от острого пламени и от выделяющихся при перемешивании генератора газов, в последнее время рекомендуются особые затворы, сущность которых состоит в том, что навстречу устремляющимся через отверстие газам вдувается струя пара или сжатого воздуха, препятствующая выходу этих газов наружу.

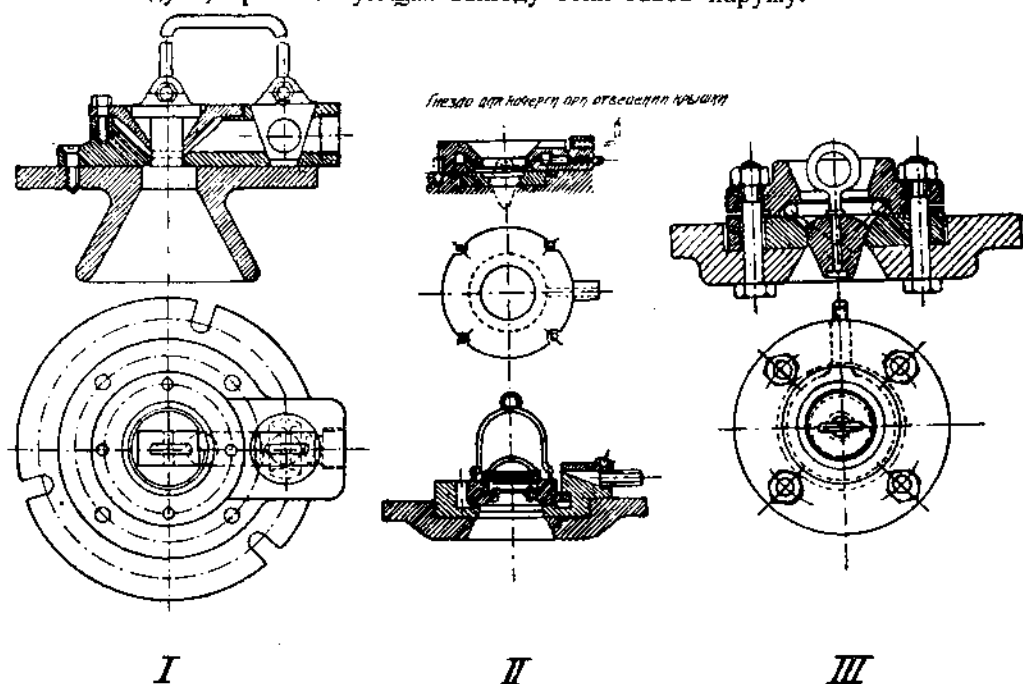


Рис. 120.

Однако, все подобного рода конструкции обладают известными недостатками. Вдувание пара, само по себе, вредно, так как увеличивает содержание влаги в газе. Кроме того, узкие отверстия этих аппаратов легко подвергаются засорению смолой и угольной пылью, так что зачастую подобные устройства приводятся в действие лишь при посещении инспекции по охране труда.

Вдувание сжатого воздуха не дает желаемых результатов, потому что загнанное внутрь пламя мешает рабочему во время шурования видеть внутренность печи и должным образом исправлять горение. Выход из этого положения дает затвор Шпетцлера (Spetzler) (рис. 120), вдувающий струю воздуха в горизонтальном направлении.

¹⁾ Особого запасного генератора не требуется, так как при 4 генераторах производительность можно довести временами до 110 кгр. на кв. м. сечения шахты в час.

Затвор состоит из двух легко разбирающихся половинок, между которыми остается щель в 0,5 мм. ширины и 6—8 см. длины для пропуска сжатого воздуха. Обе половинки скрепляются друг с другом при помощи штыкового запора. При надлежащей хорошей установке этот затвор работает безукоризненно, но тут приходится учесть сопротивление, которое испытывает сжатый воздух от вставленной шуровой штанги; вследствие этого щель приходится приспособлять к диаметру штанги. Таким образом, и у этого затвора имеются слабые стороны.

6. Проводка газа из генератора.

Идущие из генератора газопроводы, большей частью, расположены горизонтально. Для чистки удобнее, когда они проведены с наклоном вверх, если только непосредственно за генератором не помещен пылеулавливатель. Последний состоит или из объемистого бассейна, где течение газа очень замедляется, и вследствие этого, пыль оседает, или же из резервуара с весьма неодинакового размера отделениями, в которых газ, благодаря вставленным перегородкам, вынужден менять свое направление и скорость. Своей нижней частью пылеулавливатель погружен в резервуар с водой, откуда пыль выгребается лопатами во время работы. Вместо мокрого бассейна внизу камеры часто имеется плотно запирающееся откидной крышкой отверстие для удаления пыли всухую. Последний способ предпочтителен, так как легкая сажа, обычно, плавает на воде и с трудом поддается извлечению из гидравлического затвора.

Запорный вентиль каждого генератора должен быть особенно надежной конструкции; он, обычно, состоит из стальной, обмазанной шамотом тарелки, которая ложится на кольцо из углового чугуна. Плотность соединения достигается не сжиманием двух соприкасающихся поверхностей, а коническим кольцом, которое плотно садится в гнездо, прижимаясь своей образующей плоскостью к его острому ранту, или же заостренным краем тарелки, плотно прижатым к горизонтальной плоскости гнезда. В обоих случаях требуется, следовательно, обработка уплотняющих плоскостей. Иногда, чтобы обойти такую обработку, прибегают к помощи затвора посредством песка или воды. Воду можно применять лишь в исключительных случаях, так как она постоянно испаряется, и кроме того, снаружи трудно установить, притекает ли достаточное для надежного затвора количество воды. Уплотнение при помощи глины или песка вполне достигает цели, если непосредственно над затвором имеется приспособление с клапаном, через который можно подавать, когда требуется, эти материалы. Гидравлический затвор в газопроводе может быть рекомендован как запасный. Для этой цели вделяют в трубопровод ящик, который имеет не доходящую до дна перегородку. Во время работы генератора газ, обычно, проходит через пустой ящик под перегородкой. Если является необходимость внезапно остановить газовый поток, ящик наполняют водой, и тем создается надежная преграда для дальнейшего прохода газа.

Относительно размеров и расположения газопроводов в литературе и практике имеются взгляды весьма противоречивого характера. Все же не следует упускать из виду то обстоятельство, что эти факторы имеют влияние на температуру, давление и состав печных газов. Высота расположения генераторов и их расстояние от печи имеют большое значение для хода производства. Также важна возможность чистки каналов и трубопроводов на полном ходу генератора. Падение температуры в выложенном из кирпича канале, при толщине кладки от 65—100 мм. и при встречающейся на практике температуре газа (от каменного угля) в 650—750°, составляет около 4° на 1 пог. метр. В хорошо сложенных и совершенно сухих каналах охлаждение газа = 2° на 1 пог. м.; при теплотворной способности газа в 1150 кал. собственная теплота газа равна 15%, а потому при каменном угле следует, по возможности, избегать всякого падения температуры. При газе из сырого бурого угля можно обойтись и без футеровки трубопровода, так как потеря от охлаждения значительно меньше, нежели прирост теплотворной способности вследствие высыхания газа.

Потери от трения в прямых, достаточно широких, трубопроводах и каналах незначительны. Важнее потери, вызываемые изменением направления и внезапным уменьшением сечения газопроводов. Следует еще принимать во внимание, что непосредственно за вентилями и изгибами в трубопроводе оседает сажа и пыль. В общем размер этих отложений считают при каменном угле равным 2% от количества превращенного в газ топлива. Скорость истечения газа принимают: в газовых каналах и трубопроводах в 4—6 м. в секунду; в подходах к клапанам 8—10 м.; в самих клапанах 10—12 м.; в сборнике, где должна оседать пыль, скорость принимается в 1 м. и не выше 2-х м. в секунду. Для батареи из 3 генераторов с вращающимися решетками, при производительности = 45 т. в сутки, получаются следующие приблизительные размеры газопроводов; при выходе из генераторов—диам. 800 мм.; пылесобиратель: диам. 3,5 м., или 2,5 × 2,5 м.; сборник: 8—10 кв. м.; соединительные каналы к клапану: 1000—1100 мм. диам.; диаметр клапана: 800 мм.

До сих пор еще не выяснено влияние давления в газопроводах на ход газования. Несмотря на то, что изменение давления газа в встречающихся на практике пределах не должно бы оказывать влияния на процесс генерации, тем не менее установлен тот факт, что давление газа свыше 30—50 мм. водяного столба оказывается вредным. Самой собой разумеется, что при более высоком давлении, обслуживание генераторов не может производиться с достаточной заботливостью: газ воспламеняется у шуровочных отверстий и мешает рабочему наблюдать за горением. С повышенным давлением газа связан усиленный напор воздуха, что увеличивает опасность образования в генераторе отдельных газопроводящих каналов и усиленное образование шлаков. При значительном давлении воздуха и газа возникает и другая опасность, а именно, что из серии генераторов один какой-либо, вследствие незначительного собственного сопротивления, работает с преувеличенным напряжением, тогда как другие отстают.

Весьма спорным является вопрос, что выгоднее: установить ли генераторы непосредственно возле печи, или же устраивать длинные газопроводы

и, при известных обстоятельствах, получать полное охлаждение газа. Как известно, в отходящих из печей газах еще заключается почти вдвое больше калорий, чем сколько требуется для самого лучшего подогрева воздуха.

Казалось бы, следовательно, что нет никаких препятствий к получению в печи той же температуры от соответствующим образом подогретого холодного газа, как и от горячего. Применяя холодный газ, мы приобретаем все выгоды в смысле его хорошей очистки, но с другой стороны при холодном газе в большей степени дают себя чувствовать неисправности в смысле неплотной пригонки или замазки газопроводящих частей, особенно, если газ содержит значительное количество водорода. В общем, при малых установках стараются генераторы придвигать возможно ближе к печам. В больших же производствах практически провести это, конечно, трудно. При угле содержащем более 25% влаги, охлаждение газа выгодно при всяких условиях, и в данном случае расстояние между генераторами и печью уже не играет роли. Когда генераторы еще работали без дутья, Сименс, как известно, предлагал пользоваться длинным трубопроводом, чтобы достичь этим лучшего подъема газа. Если, напр., газу из генератора Сименса дать подняться в кирпичной башне высотой в 10 м. при температуре в 600°, то на верхнем конце этой вертикальной трубы оказывается прирост давления на 9,6 мм. (вследствие удельного веса газа), аналогично тому, как это бывает при светильном газе, давление в трубопроводе на каждые 10 м. высоты увеличивается на 7 мм. Если, далее, охлажденный в горизонтальном трубопроводе до 250°, генераторный газ затем спускать к сборному каналу, расположенному на 10 м. ниже, то придется преодолевать сопротивление всего в 7,3 мм. водяного столба. Вся система этого Сименского сифона дает в итоге увеличение давления газа на 2,3 мм. водяного столба. Для работающих с естественной тягой генераторов это расположение создавало весьма благоприятные условия для тяги.

В крупных установках чистка каналов представляет большие затруднения. Обыкновенно их выжигают: через люки впускают воздух, благодаря чему внутри начинается горение. Во время чистки каналы соединяют с вытяжной трубой. В Америке очистка каналов производится продуванием сжатого воздуха, для каковой цели в самых низких местах, на расстояниях в 1 м. друг от друга, устраиваются отверстия.

В тех оборудованных, где газовые каналы доступны с обеих сторон, их чистят при помощи железных щитов, которые протаскиваются по каналу на расстояние до 15 метр. При надземных каналах, в отдельных случаях, встречаются цепи, снабженные скребками, которые протаскиваются взад и вперед и, таким способом, спускают нагар в пылесобиратели. Все эти приспособления не пригодны, если дело касается влажной сажи. Особую заботливость при удалении пыли приходится проявлять, когда в качестве топлива применяется бурый уголь, так как пыль его на воздухе моментально воспламеняется и, вследствие своей легкости, не сразу гасится водой. В этом случае единственный способ чистки каналов—это их выжигание.

Лучше всего работают установки, у которых газопроводы и каналы проведены над землей и футерованы кирпичем.

Улавливание смолы. При газификации каменного угля следует, как указано выше, стремиться к тому, чтобы газ поступал в печь горячим и чтобы в каналах сохранялась такая высокая температура, при которой выделение смолы невозможно. Достигнуть этого не трудно, даже и при значительных расстояниях генератора от печи, ибо газ выходит из генератора с температурой в среднем ок. $500-600^{\circ}$, потеря тепла на пути незначительна (для кирпичных каналов до $1-2^{\circ}$, для футерованных кирпичем металлических трубопроводов $4-5^{\circ}$ на погонный метр).

При сжигании буроугольных брикетов газ, покидает генератор с температурой в $380-400^{\circ}$. Выделяющаяся смола имеет консистенцию коровьего масла или вазелина и легко может быть отделена в чистом виде при температуре выше точки росы содержащегося в газе водяного пара. Для этой цели, обычно, применяют центробежные очистители, которые одновременно сообщают газу напор, направляя его в печь и промывая пропусканием через тонко распыленную смолу. Груневальд (Grunewald)¹⁾ описывает подобное устройство, установленное фирмой Hager u. Weidmann в Гладбахе. Добытый из рейнских буроугольных брикетов газ выходит из генератора (с вращающейся решеткой), имея температуру в 300° ; пылесобиратель покидает с температурой всего лишь в 160° . Состав газа следующий: $5,4\%$ CO_2 , $30,5\%$ CO и $10,8\%$ H_2 . Из 1 кг. брикетов получается 2,5 куб. м. газа с теплотворной способностью в 1386 кал. Высота слоя топлива в генераторе—1,36 м. Газ из пылесоби́рателя, снабженного внизу заслонкой для удаления сухим способом пыли, поступает в воздушный охладитель, где температура понижается почти до точки росы. Отсюда он попадает в соединенный непосредственно с электромотором „смолеулавливатель“ (Teerwolf), состоящий из двух расположенных рядом лопастных колес. Газ засасывается крыльями вентилятора, а капли смолы отбрасываются к наружной стенке корпуса.

Далее газ проходит сквозь барабанное сито, встречается с распыленной промывной смолой и увлекается вторым вентилятором наружу. Освобожденный от смолы газ попадает в каплесобиратель, где осаждаются ранее не уловленные и увлеченные газом капли смолы; последние направляются обратно в промывной аппарат. Расход энергии на такое оборудование, обслуживающее, напр., один генератор диам. в 2,6 м. с вращающейся решеткой и часовой производительностью до 450 кг. рейнских брикетов—около 3 лоша. сил, причем получается $4,5\%$ смолы с содержанием не более $2,1\%$ влаги. Одновременно давление газа доводится до 50 мм. водяного столба. Смола представляет собой ходовой рыночный продукт; очистка при помощи описанного оборудования совершается без труда и дает хорошие результаты.

Аналогичные аппараты выпускаются и другими машиностроительными заводами.

В последнее время с успехом производились опыты над очисткой газа при помощи электрического тока (напр., Общество Lurgi во Франкфурте на М.). Практическое применение этого способа является вопросом недалекого будущего. Изоляция газоочистителя в сырых помещениях пока еще представляет серьезные затруднения.

При тех выгодах, какие дает в производстве очищенный газ, особенно заслуживает внимания такой простой способ улавливания смолы.

¹⁾ Stahl und Eisen 44, 532, (1924 г.).

Хороший продукт можно получить при работе с брикетами в любом шахтном генераторе с вращающейся решеткой или без нее. Можно еще значительно улучшить качество смолы при помощи устройства для его улавливания при низких температурах. Однако, описание этого способа выходит за пределы настоящего труда.

7. Общее устройство.

Всякое современное генераторное устройство должно быть снабжено приспособлением для подачи угля и удаления золы. Хотя уборка навстрел золы обходится дешевле, чем подъем угля, все-же общепринято, в интересах луч-



Рис. 121.

шего надзора, больше не устанавливать генераторов ниже уровня пола. Почти всегда следует требовать наличности у генераторов 1—2-х дневного запаса угля. Следует избегать праздничной работы транспортеров. Центральное генераторное оборудование имеет смысл на тех стекольных заводах где работают несколько печей, и каждая из них расходует слишком мало угля чтобы оправдать сооружение современной генераторной установки с вращающимися колосниковыми решетками. На одном хрустальном заводе такая централизация (вместо прежних Сименсовских шахт) дала экономию в угле в размере 22%, не говоря уже о сокращении рабочей силы на нагрузку и перевозку угля и отвозку золы.

При расходе до 30 т. в сутки может еще применяться ручная разгрузка угля, если только местные условия позволяют выгрузку угля из вагона прямо на загрузочную галлерею. В таких случаях установка генераторов на небольшую глубину (около 2 метров ниже уровня пола) является удовлетворительным и дешевым разрешением вопроса. Но и при этих усло-

виях часто следует предпочесть подачу угля элеватором в специально устроенные над генераторами закрома (бункера). В крупных установках широко распространены краны с самосхватами (грейферы). До 10 генераторов могут обслуживаться одним таким краном. Само собой разумеется, что все следует оборудовать с запасом.

Бункера над генераторами снабжаются проще всего затвором в виде заслонки; в горизонтальном положении она задерживает проход угля, а будучи опущена, играет роль лотка, по которому сыплется уголь в загрузочные воронки (рис. 121). В одинаковой степени оказались пригодными и круглые заслонки с косым носком. (рис. 122).

Элеваторы для подачи угля больше всего распространены в Верхней Силезии, где они оказались весьма пригодными для имеющегося там в распоряжении твердого орешка, тогда как в западной Германии, где, главным образом, в ходу рядовой уголь, они не имеют особенно широкого применения. Элеваторы вполне пригодны и для бурого кускового угля.

Во всех, однако, случаях электрическая подвесная дорога является наиболее желанной и пригодной для обслуживания генераторов. В крупных установках часто применяется электрический одноканатный кран с самосхватом (грейфер).



Рис. 122.

8. Водяной газ.

Водяной газ добывается действием водяных паров на раскаленный уголь. Реакция происходит согласно следующего уравнения: $C + H_2O = CO + H_2$. При кратком рассмотрении газогенераторных процессов (см. стр. 370) мы видели, что эта реакция поглощает тепло. Поэтому, при получении водяного газа генератор после каждого периода газообразования должен доводиться до горячего состояния путем раздувания. Процесс производства водяного газа, таким образом, распадается на две перемежающихся стадии: „горячего дутья“ и „газования“.

При старых методах работы во время раздувания получался генераторный газ, аналогичный „воздушному газу“, целесообразное применение кото-

рого было возможно лишь при условии, если два или несколько генераторов работали попеременно; этим, в некоторой степени, хотя с известными затруднениями, поддерживалась непрерывная подача газа.

Согласно новому методу Делльвика (Dellwick) раздувание проводится с такой скоростью движения воздуха, что в период продувания не хватает времени для восстановления углекислого газа в окись углерода (см. стр. 372), а потому образуется преимущественно (около 13%) CO_2 . Этим путем период раздувания сокращается до 1—2 минут, тогда как период газования длится от 8 до 10 минут. Водяной газ всегда очищается в скруббере, охлаждается и собирается в газгольдере.

Водяной газ содержит около 4% CO_2 , 42% CO , 50% H_2 , 0,5% CH_4 , 3,5% N и обладает теплотворной способностью в 2600 кал. Из 1 кг. кокса добывается 2—2½ куб. м. водяного газа. Водяной газ, таким образом, экономически не может конкурировать с генераторным, не говоря уже о том, что, не взирая на предохранительные приспособления, автоматические переключатели и т. д., перемежающаяся работа никогда не представляет удобств. Для некоторых, однако, целей, где требуются небольшие количества газа с высокой температурой, как, напр., при производстве электрических лампочек накаливания, вообще при работах на паяльной лампе, при резке, оплавлении и т. д., водяной газ очень хорош, особенно еще вследствие своего короткого горячего пламени, которое чрезвычайно пригодно для подобных целей. В смеси со светильным газом он служит и для освещения.

Для получения водяного газа в последнее время стали применяться конструкции генераторов с вращающимися решетками и приспособления для автоматического удаления шлаков.

Способы получения водяного газа ограничиваются применением кокса *). Имеются многократные попытки добычу водяного газа совместить с сухой перегонкой. Для этого в верхнюю часть генератора подводимым в достаточном количестве теплом добиваются хорошего выделения из угля летучих веществ; в это же время в нижней части происходит газификация при помощи водяного пара. К подобным попыткам относится и способ двойного газа профессора Штрахе (Strache), который верхнюю часть шахты строит в виде реторты, омываемой горячими газами. Здесь уголь обращается в полукокс и направляется в нижнюю часть генератора, где обычным образом перерабатывается в водяной газ. Для обогрева реторты служат отходящие горячие газы, получаемые во время горячего дутья. При переводе на „газование“ обогревание снаружи реторты прекращается; водяной газ, проходя через слой свежего угля в реторте, извлекает из него летучие вещества. Этот процесс заканчивается в 2-х часовой период. Ту же цель „беспрерывного“ газования преследует и метод тройного газа фирмы О-во для добычи водяного газа „Делльвик-Флейшер“ (Dellwick-Fleischer-Wassergas-Gesellschaft), принцип которого также состоит в получении и использовании летучих веществ каменного или бурого угля в верхней части генератора при добыче водяного газа в нижней. Последняя совершается по особому оригинальному перемежающемуся способу.

*) Применяется с успехом также антрацит и производятся опыты над применением бурых углей и т. п. менее ценного и дешевого топлива. Ред. перев.

Водяной газ, также как и „двойной“ и „тройной“, еще редко применяется для отопления стеклоплавильных печей. Для этой цели они очень дороги. Однако, следует иметь в виду, что более высокая температура пламени допускает более быструю плавку, иначе говоря, способствует увеличению производства при одном и том же объеме печи, и кроме того улучшает и ее тепловой баланс. К сожалению, по этому вопросу в нашем распоряжении нет еще точных данных.

Все же водяной газ играет не малую роль в обработке и отделке предметов стеклового производства. Его короткое горячее пламя делает его особенно пригодным для отрезки, оплавления кромок, пробивания дыр, приваривания и впаивания частей. Для этих целей в больших производствах он оказывается даже дешевле светильного газа.

Дальнейшим важным применением водяного газа является: отопление муфельов для обогривания „сырого“ стекла, идущего в прокатку, прессование и т. п.; также при изготовлении бус, пуговиц и часовых стекол. Отопление муфельов водяным газом обходится дешевле, чем светильным, и едва ли дороже, чем генераторным, в то же время оно более удобно, гигиенично и легче поддается регулировке, нежели отопление генераторным газом или даже древесным углем и коксом.

Литература по генерации и генераторам:

- F. Haber. Thermodynamik technischer Gasreaktionen (München, Oldenburg).
Ferd. Fischer — Gwosdz. Kraftgas (Leipzig, Spamer, 1921 г.).
Hub. Hermanns. Vergasung und Gaserzeuger (Halle, Knapp, 1921 г.).
W. B. G. Gaserzeuger in Glashütten (Frankfurt, Selbstverlag der Wärmetechn. Beratungsstelle, 1925 г.).
Em. Dowson u. A. T. Larter. Producer Gas (London, Longmans, Green & Co).
Jules Deschamps. Les Gazogènes (Paris, V-ve. Dunod).
N. E. Rambush. Modern Gas Producers (London, Benn Brothers Ltd., 1923 г.).

Г Л А В А 6.

Контроль работы печей ¹⁾.

Составлено на основании данных, собранных Теплотехническим Консультационным Бюро Германской Стекольной Промышленности. (W. B. G.) в Франкфурте н/М.

Д-ра инж. Г. Маураха (H. Maurach).

Каждая печь стекольного завода до некоторой степени своеобразна по своей конструкции. Чем совершеннее построена печь в смысле тепловой техники, тем более тщательного ухода она за собой требует. Неослабный надзор за печью должен начаться, лишь только в нее пущен огонь, и она стала работать. Для лучшего и более правильного ее обслуживания на каждом заводе должны быть выработаны и установлены, на основании как отдельных исследований, так и длительных наблюдений, соответствующие правила.

Для этой цели, на ряду со специальными техническими и физико-химическими познаниями, служат соответствующие измерительные приборы. Пользоваться необходимо теми способами измерения, какие уже достаточно оправдали себя на практике. Ничем, конечно, нельзя заменить долголетний опыт и практические наблюдения над процессами производства; однако, только объединение практического опыта с точным измерением является надежным фактором правильного и осмысленного ведения производства ²⁾.

Для надлежащего ведения теплового хозяйства могут быть полезны, главным образом, три рода измерений, именно, определение:

А. Температуры,

В. давления или тяги и

С. состава свежих и отработанных газов.

Только при помощи этих 3-х совместно выполненных определений можно получить полное представление о тепловых процессах в отдельных частях печи ³⁾.

¹⁾ Статья „Способ исследования газов“ стр. 482 составлена издателем д-ром Кеппелером и включена в главу 6.

²⁾ H. Maurach, Vom wärmetechnischen Messwesen in Glashütten. Zeitschr. d. V. D. J. том 68, 1924 г., стр. 520/24, 15 рис.

³⁾ Aus der Wärmewirtschaft in Glashütten. Изд. W. B. G. Frankfurt. а.М. 1924 г. 48 стр., 13 рис.

I. Температура.

Определение температуры.

В то время, как для определения длины или веса пользуются постоянной, неизменяемой единицей (напр. метром, килограммом), измерение температуры зиждется на установленных закономерных процессах и изменениях, происходящих в веществе термометров под действием теплоты. Так напр., для 100° ртутного термометра Цельсия температура определяется по расширению ртути от точки таяния льда до точки кипения воды (по постоянным точкам).

За единицу измерения—градус—принимается то изменение теплового состояния тела, которому соответствует передвижение границы ртутного столба на одну сотую часть расстояния между постоянными точками. Отметки закономерного хода градусов между двумя основными точками называются шкалой температуры. Деление шкалы не всегда также равномерно, как у ртутного термометра. Для определения температуры следует произвольно установить 4 фактора:

1. Принцип измерения;
2. вещество термометра;
3. температуру нулевого деления;
4. единицу измерения.

Отсюда следует, что число шкал термометров может быть произвольно велико, а деление их весьма различно (рис. 123).

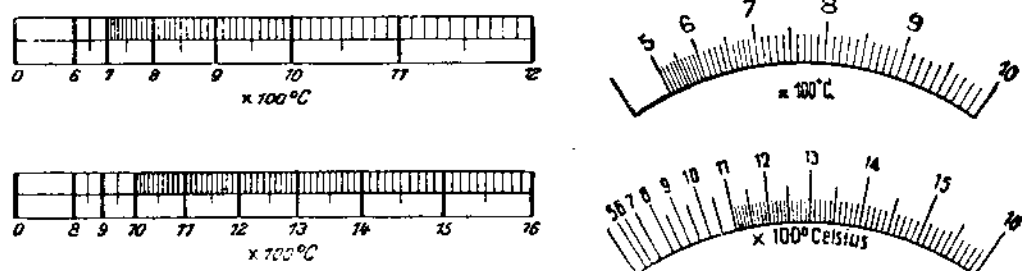


Рис. 123. Прямолинейные и дугобразные шкалы температуры для более высоких температур.

Необходимость согласования вопроса относительно нормальной шкалы температуры привела к закону о таковой шкале и одновременно о тепловой единице от 7—VIII—1924 г. Он был выработан как с теоретической, так и юридической стороны Государственным Физико-Техническим Институтом*). Особое значение закон имеет там, где измерение температуры положено в основу договорных соглашений¹⁾.

В качестве узаконенной шкалы, введена „Термодинамическая шкала“. Нормальная температура таяния льда обозначается в ней 0° Ц, а нормальная точка кипения воды 100° Ц. Для определения значений ниже 0° Ц. и выше 100° Ц., употребляются газовые термометры—научный прототип всех применяющихся на практике приборов для изме-

*) Соответствует нашей Палате мер и весов.

¹⁾ Reichsministerialblatt т. 52, № 40, от 17 окт. 1924 г., стр. 335.

рения температуры ¹⁾. Установлены измеренные газовым термометром температуры 8-ми особо выбранных точек (точка плавления, точка кипения и т. д.), а также формулы интерполяции. Это позволяет вычислить любую измеренную при помощи термометров температуру, если эти термометры проверены по опорным точкам.

Таблица опорных точек.

Температура в градусах Ц.

Кипение водорода	259	Плавл. повар. соли	+ 800
» кислорода	— 183	» серебра	+ 960,5
Затвердев. ртути	— 38,9	» золота	+ 1063
» воды	+ 0	» меди	+ 1083
Кипение воды	+ 100	» палладия	+ 1557
Плавление олова	+ 231,8	» платины	+ 1764
» свинца	+ 327,4	» радия	+ 1920
Кипение ртути	+ 357	» иридия	+ 2340
Плавление цинка	+ 419,4	» вольфрама	+ 3000*)
Кипение серы	+ 444,7	Черная температура	
Плавление сурьмы	+ 630	солнца	+ 6000

1. Приборы для измерения температуры.

Инструменты, служащие для определения более низких температур, принято называть термометрами; те же, которые применяются при более высоких температурах, называются пирометрами. Для производственно-технических измерений температуры имеют значение следующие приборы ²⁾:

1. Плавающие пирометры;

2. термометры и пирометры, действие которых основано на использовании расширения вещества термометра;

3. электрические термометры и пирометры;

4. оптические пирометры;

5. пирометры излучения.

В стекольном производстве от пирометра требуются следующие качества:

а) простота конструкции и употребления;

б) стойкий, не ржавеющий материал, и отсутствие необходимости в никелировке отдельных частей (пыль от шихты, газ, пары);

в) длительная служба при сравнительно грубом обращении с прибором в производстве;

г) возможность приспособления инструмента к изменяющимся, в зависимости от места измерения, практическим потребностям;

е) отсутствие запаздывания в показаниях пирометра и измерительного прибора при изменениях температуры;

ф) возможно большее приближение к абсолютным показаниям ³⁾.

¹⁾ Burgess-Le Chatelier, Messung hoher Temperaturen. Изд. J. Springer, Berlin, 1913 г. стр. 33/78.

²⁾ Правильнее 3280. Ред. перев.

³⁾ Сравни. Mitteilung № 37, Temperaturmessgeräte. Изд. „Wärmestelle Düsseldorf“, 1922 г.

³⁾ Fehlergrenzen an Messgeräten für Temperaturen und Wärmemengen. Glastechn. Berichte Frankfurt a M. 1925 г. т. III, вып. 2, стр. 56.

1. Плавящиеся пирометры. Это особый род приборов, в которых для измерения температуры используется наступающее с ее повышением изменение состояния тела. Самыми употребительными телами этого рода являются, так называемые, конусы Зегера (S. K.). Они представляют собой трехгранные пирамиды, около 6 см. высоты, и обладают различной температурой плавления; измерители эти были введены в употребление в 1886 г. известным исследователем керамики проф. д-ром Г. Зегером (H. Seger). На стекольных заводах конусы применяются редко. В общем, они образуют состоящий из 59 номеров набор пирамидок, из коих каждый следующий номер изготовлен из более тугоплавкой силикатной массы, чем предыдущий. Под действием высокой температуры конусы начинают размягчаться; сперва они сжимаются без изменения формы (см. рис. 124), затем гнутся, потом перегибаются, и конец их свешивается вниз (спадает). Этот момент необходимо всегда точно определять. Найденная температура соответствует, напр. на данном рисунке, точке плавления конуса Зегера № 8, т. е. 1250°.



Рис. 124. Конус Зегера.

В нижеприведенной таблице приведены номера конусов Зегера с указанием, согласно новейшим исследованиям, приблизительной средней точки плавления каждого из них в градусах Цельсия. Вообще же, надо отметить, что посредством конусов Зегера невозможно точное определение температуры, так как размягчение пирамидок зависит не только от температуры, но так же, в большей мере, и от продолжительности нагревания¹⁾.

Температура плавления конусов Зегера.

022 — 600°	07a — 960°	10 — 1300	30 — 1670°
021 — 650	06a — 980	11 — 1320	31 — 1690
020 — 670	05a — 1000	12 — 1350	32 — 1710
019 — 690	04a — 1020	13 — 1380	33 — 1730
018 — 710	03a — 1040	14 — 1410	34 — 1750
017 — 730	02a — 1060	15 — 1435	35 — 1770
016 — 750	01a — 1080	16 — 1460	36 — 1790
015a — 790	1a — 1100	17 — 1480	37 — 1825
014a — 815	2a — 1120	18 — 1500	38 — 1850
013a — 835	3a — 1140	19 — 1520	39 — 1880
012a — 855	4a — 1160	20 — 1530	40 — 1920
011a — 880	5a — 1180	26 — 1580	41 — 1960
010a — 900	6a — 1200	27 — 1610	42 — 2000
09a — 920	7 — 1230	28 — 1630	
08a — 940	8 — 1250	29 — 1650	
	9 — 1280		

Красные конусы Зегера 2)	010 —	900°
	09 —	930
	08 —	970
	07 —	1000
	06 —	1020
	05 —	1040
	04 —	1060
	03 —	1080
	02 —	1100
	01 —	1120
	1 —	1140
	2 —	1155
	3 —	1170

¹⁾ F. Hoffman, Bericht über die 31. Versammlung des „Vereins Deutscher Fabriken feuerfester Produkte“, Berlin 1911 г. стр. 53.

²⁾ Эти (более старые) номера конусов Зегера (без „a“) заменены д-ром М. Симонисом (M. Simonis, Tonindustrie-Zeitung 1908 г., стр. 1764), новыми; они приведены в соседнем левом столбце и отмечены буквой „a“. Покупатели, привыкшие к красным конусам и желающие их получать и впредь, могут выписывать таковые от Зегера (Prof. Dr. H. Seger und E. Cramer, G. m. b. H. Berlin, NW 21, Dreyestr. 4).

³⁾ Конусы Зегера 21—25 более не вырабатываются, т. к. их точки плавления очень близки друг к другу.

2. Термометры и пирометры, действие которых основано на расширении вещества измерителя. К этой группе относятся, прежде всего, жидкостные термометры. Их стали применять только в начале 18 столетия. Наиболее употребительным веществом для термометров является ртуть. Область измерений обычных ртутных термометров лежит между -40° и $+357^{\circ}$ Ц. (между точкой замерзания и точкой кипения ртути). При наполнении безвоздушного пространства капиллярной трубки азотом или углекислым газом под давлением 60 атм. и при применении особого сорта стекла, область измерения ртутных термометров расширяется до 750° Ц.

Для изготовления термометров употребляются следующие сорта стекол: в пределах измерения до

450° Ц иенское нормальное стекло 16/III;

520° Ц боро-силикатное стекло 59/III;

575° Ц иенское, идущее на трубки для сожжения органических веществ;

675° Ц иенское стекло „Supremaх“ 1565/III.

Для более высоких температур—до 750° Ц—для оболочки с успехом применяется прозрачный кварц, обладающий весьма малым коэффициентом расширения с весьма незначительным изменением точки нуля. Ртутные термометры позволяют производить точные отсчеты, но инерция их очень велика, особенно при измерении температуры газообразных тел. Поэтому, они не применимы для измерения быстро изменяющейся температуры. Границы ошибок, допускаемых для лабораторных и научных термометров, можно усмотреть из следующей таблицы.

Границы ошибок жидкостных термометров ¹⁾.

В шкале, обнимающей до	и деление шкалы на 1, 20°, 1/10° или 1, 5°	1/2° или 1/1°
100°	0,25°	0,5°
200°	0,5°	1,0°
300°	1,0°	2,0°
400°	—	3,0°
575°	—	5,0°

Для промышленных термометров границу ошибок, частично, следует расширить вдвое. Эти данные относятся к термометрам с делениями Цельсия.

В стекольном производстве ртутные термометры употребляются только для определения более низких температур [воды, воздуха, газа и пара. При продолжительных измерениях их можно применять только для температуры до 150° Ц. При более высокой нагрузке, постепенно наступает изменение точки нуля, а с этим и неточность показаний (явление усталости). Если употребляются ртутные термометры с металлическими защитными трубками, напр., так называемые „железные термометры“, то следует обращать внимание на то, чтобы после измерения температуры влажных газов не образовалось скопления конденсированной воды между защитным покровом и стеклянной

¹⁾ В. Eckardt, Die Prüfung von Thermometern durch das Thür. Landesamt f. Mass und Gewicht, Glas und Apparat, 1924 г. стр. 163.

трубкой. Такое скопление легко может повести к растрескиванию трубки при извлечении из оболочки нагретого термометра после того, как вынули его из места измерения.

Приборы, основанные на относительном расширении двух металлов или металла и палочки графита, называются металлическими, или графитными термометрами. В последних, например, палочка графита заключена в железную трубку. Различное расширение при изменении температуры передается посредством рычага на стрелку, вращающуюся по разделенной на градусы шкале. Верхняя граница применения лежит приблизительно около 800°C . От многократного нагревания и охлаждения металлы и графит, по истечении некоторого времени, перестают возвращаться к своей первоначальной длине. Регистрирующий механизм в подобных пирометрах также часто является источником ошибок. Показания температуры становятся менее точны, ошибки часто превышают 100°C . Для точных измерений эти приборы не пригодны. Во всяком случае, рекомендуется часто сверять их показания с проверенными пирометрами.

3. Электрические термометры и пирометры. Важнейшую группу приборов для измерения температуры образуют электрические пирометры, весьма чувствительные типы которых выработаны в последнее время. Они применяются, главным образом, там, где регистрирующий температуру прибор находится вдали от места измерения или когда в одном приборе должны быть объединены данные измерения нескольких мест, или же, наконец, когда должен быть записан непрерывный ход температуры.

К этой группе принадлежат:

а) Термометры сопротивления, в которых в основу измерения кладется изменяющееся с температурой электрическое сопротивление металла и

б) термо-электрические пирометры, у которых измеряется электрический ток, получающийся в замкнутом контуре при нагревании спая двух различных металлов.

а) Термометры сопротивления. Под влиянием температуры чистые металлы закономерно изменяют свое сопротивление электрическому току. Для использования этого явления при высокой температуре следует принимать во внимание следующее:

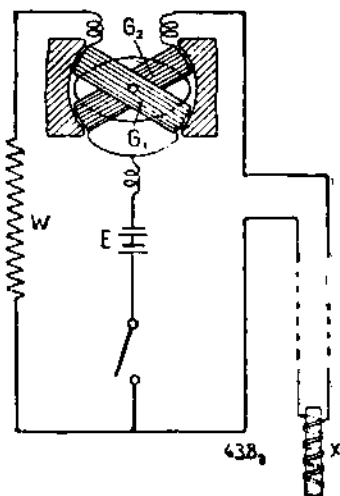


Рис. 125. Термометр сопротивления с крестообр. катушкой.

1. Точка плавления употребляемых металлов должна быть достаточно высока;

2. Они не должны изменяться под действием газов;

3. Величина удельного сопротивления и его температурный коэффициент должны оставаться, по возможности, неизменяемыми. Этим требованиям удовлетворяют, прежде всего, благородные металлы: платина, золото и серебро. Для того, чтобы составить себе представление о чувствительности основанного на изменении сопротивления метода измерения температуры,

укажем, в качестве примера, на то, что, если сопротивление погруженной в лед платиновой проволоки равно 10 ом., то в кипящей воде оно будет 14 ом; так что, при изменении температуры на 100°C , сопротивление платиновой проволоки изменяется на 4 ома. Первым, использовавшим изменение сопротивления для измерения температуры, был В. Сименс (W. Siemens).

С помощью установки для измерения электрического сопротивления (мост Уитстона) (рис. 125) можно прямо производить измерения температуры. Измеряемое сопротивление x , служащее термометром, сравнивается, при этом, с сопротивлением известной величины w . К термометру сопротивления x полагается прибор для отсчета или записи показаний G и источник постоянной электродвижущей силы E . Прибор должен быть омметром такого устройства, чтобы прямо (по отклонении стрелки) давать или величину искомого сопротивления или непосредственно зависящую от нее температуру. Выгодно, если регистрирующая часть работает независимо от источника измеряемого тока, тем более, что на практике всегда наблюдается уменьшение со временем напряжения этого источника тока E (аккумулятора или сухой батареи). В омметре Бругера с крестообразными обмотками (Hartmann и Braun A. G. Frankfurt a/M) уничтожено влияние колебания напряжения питающего источника, благодаря тому, что одна катушка G_1 включена последовательно со служащим для сравнения постоянным сопротивлением w в то время, как другая катушка G_2 включена последовательно с термометром сопротивления x . Оба контура питаются источником тока E . Отклонение стрелки указывает соотношение токов, а, следовательно, и соотношение сопротивлений, что при соответствующей градуировке непосредственно указывает температуру.

Рис. 126.
Термометр сопротивления для дымовых газов.

Внешняя форма дается термометру сопротивления согласно с той целью, для которой он предназначается (рис. 126). Для технических измерений, приблизительно до 500°C , на слюдяную пластинку наматывается платина в виде очень тонкой ленты (см. рис. 127), а для более высокой температуры, до 700°C , она наматывается на палочку магнетита, защищенную кварцевой трубкой.

Но, обычно, для измерений температуры выше 600°C , употребляется более дешевый, работающий без особого источника тока, термоэлектрический пирометр (термоэлемент). При измерении температуры газов следует иметь в виду, что они могут химически влиять на оправу из кварцевого стекла или же на слюду термометра сопротивления.

По сравнению с термоэлементом, термометр сопротивления обладает большей точностью измерений в пределах низкой температуры. Следовательно,

Рис. 127.
Слюдяная пластинка с платиновой намоткой.

если требуется точно определить температуру ниже 600°C , как, напр., температуру смеси пара и воздуха в газогенераторе, температуру отжига в заднем конце печи и т. п., следует отдать предпочтение термометрам сопротивления.

б) Термо-электрические пирометры. Термо-электрические пирометры основаны на измерении электрического тока, возникающего в замкнутом, составленном из двух различных металлов (чистых металлов и сплавов металлов) контуре всякий раз, как только оба места спая этих металлов оказываются при разной температуре (рис. 128).

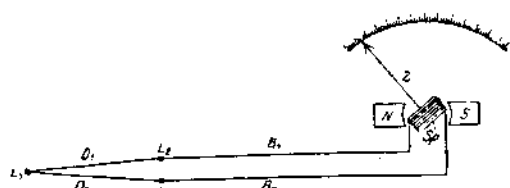


Рис. 128. Схема термо-электрического пирометра.

Напр., если спай L_1 (горячий спай), состоящий из двух различных металлических проволок D_1 и D_2 , довести путем нагревания до температуры более высокой, чем та, которая имеется на концах L_2 и L_3 (холодные спаи), то между L_2/L_3 и L_1 создается разность потенциалов, а от этого, при замкнутой цепи, получается электрический ток. Провода B_1 и B_2 , идущие

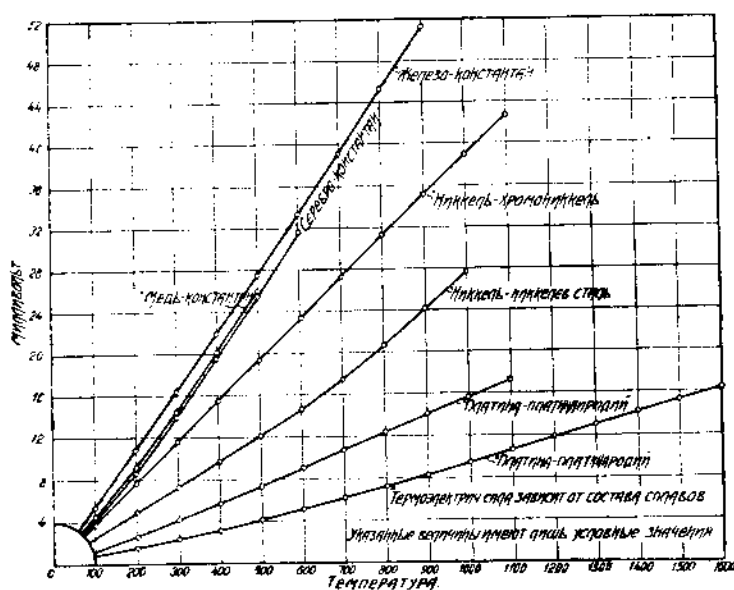


Рис. 129. Термо-электродвижущие силы, в зависимости от разности температур спаев различных металлов.

от L_2 и L_3 , ведут к измерительному прибору. Они приключены к подвижной катушке Sp , находящейся между полюсами магнита N и S . Ток, протекающий в катушке от термо-элемента, сообщает ей вращающий момент *).

*) При вращении катушка закручивает пружину, связанную с ней, или нить, на которой она подвешена. Ред. перев.

Угол вращения пропорционален току, а последний тем больше, чем больше разность температур между горячим и холодным спаями. Укрепленная на вращающейся катушке стрелка Z указывает температуру по шкале.

В зависимости от наивысшей температуры, на какую они рассчитаны, термоэлементы изготавливаются или из благородных металлов или же из благородных. Согласно исследованиям Государственного Физико-Технич. бюро ¹⁾, для измерений приблизительно до 800°C можно пользоваться термоэлементами из железа и константана (сплава из 40% никкеля и 60% меди). Железная проволока должна быть чиста, насколько только это возможно. Для температур выше 800°C и до 1600°C (на практике по причинам, которые ниже указываются, только до 1200°C), согласно данным опыта вполне применим элемент платина (платина-родий). Его предложил в 1887 г. Ле-Шателье (Le Chatelier).

Наглядную картину изменения термоэлектродвижущих сил в зависимости от разности температур спаев различных металлов дает рис. 129. На этом чертеже по абсциссам отложены разности температур спаев и по ординатам соответствующие электродвижущие силы для различных пар металлов. Их численные значения приведены в следующей таблице. Из нее, например, видно, что электродвижущая сила термоэлемента медь-константан при 500° равна 25,6 mV; для железо-константан—27,5 mV, тогда как для элемента платина (платина-родий) лишь 4,23.

Электродвижущая сила различных термоэлементов в милли-вольтах.

Температура в $^{\circ}\text{C}$.	Медь-кон- стант.	Железо-кон- стант.	Никкель- никкель сталь	Никкель- нихром	Платина/ платина- иридий	Платина- платина- родий
100	4,1	5,4	2,5	3,8	—	—
200	8,8	10,8	4,9	7,6	—	—
300	14,0	16,3	7,3	11,5	—	2,32
400	19,6	21,9	9,7	15,5	5,7	3,26
500	25,6	27,5	12,1	19,4	7,4	4,23
600	—	33,2	14,7	23,4	9,0	5,24
700	—	39,1	17,5	27,3	10,7	6,29
800	—	45,2	20,6	31,2	12,4	7,37
900	—	51,3	24,1	35,1	14,0	8,48
1000	—	—	27,6	38,9	15,6	9,61
1100	—	—	—	42,7	17,3	10,76
1200	—	—	—	—	—	11,93
1300	—	—	—	—	—	13,11
1400	—	—	—	—	—	14,29
1500	—	—	—	—	—	15,48
1600	—	—	—	—	—	16,67

¹⁾ Fr. Hoffmann und A. Schulze. Ueber die Brauchbarkeit von Thermoelementen aus unedlen Leitern in hohen Temperaturen E. T. Z. 1920 г. вып. 22, стр. 427.

Проволоки из неблагородных металлов и их сплавов применяются толщиной до 2—3 мм.; диаметр платины и платины-родия не превышает 0,5—0,6 мм.

Из данного сопоставления не следует прямо заключать, что величины электродвижущей силы одинакового рода термоэлементов точно совпадают и что, вообще, они соответствуют указанным в таблице значениям.

Смотря по чистоте металла, наблюдаются большие или меньшие отклонения в показаниях. Поэтому, при изготовлении новых или при исправлении старых приборов, рекомендуется проверять на месте свойственную данному термоэлементу электродвижущую силу: она почти всегда не равна табличной. Недопустимо, поэтому, приключать термоэлемент к любому измерительному прибору прямо, без предварительной проверки: ошибка, которую, к сожалению, очень часто делают!

Всякий термоэлемент изготавливается в виде стержня длиной до нескольких метров (рис. 130). Обе проволоки элементов с отделены друг от друга изоляционными трубками из огнеупорной глины *d* и закрыты кругом защитными трубками: внутренней *e* и наружной *f*.

Для защиты элемента от химических и механических влияний, его покрывают, так-называемой, защитной оболочкой. Принимая во внимание условия производства на стекольном заводе, особенно, в плавильных печах, к материалам, идущим на изготовление защитной оболочки, должны быть предъявлены следующие требования, именно, они должны:

1) быть огнеупорными, причем температура их плавления должна превышать температуру плавления платины (1750°C);

2) выдерживать, не ломаясь, внезапные и повторные изменения температуры;

3) быть непроницаемыми для газа, или крепко соединяться с накладываемой на них не пропускающей газ глазурию;

4) противостоять химическим воздействиям газа или составных частей стекольной массы;

5) во избежание появления растяжения, изгибов и трещин должны сохраняться неизменяемыми по форме и состоянию, несмотря на высокую температуру;

6) быть пластичными во время изготовления, ибо из них приходится вырабатывать тонкостенные трубки.

К сожалению, до сих пор ни один материал не удовлетворяет полностью этим требованиям. Вследствие плохого качества защитных трубок, измерение температуры термоэлементом во многих местах доставило больше

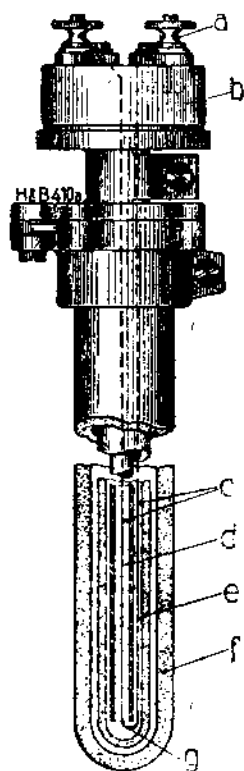


Рис. 130. Разрез через термоэлемент.

- a) клеммы для проводов
- b) головка из твердого фарфора;
- c) проволоки термоэлемента из платины и платины-родия;
- d) огнеупорная изоляционная трубка из глины;
- e) внутренняя защитная трубка;
- f) наружная защитная трубка;
- g) королек спая.

неприятностей, чем пользы. Термоэлемент из-за этого получил незаслуженную плохую славу. Предстоит внести здесь еще некоторые улучшения, чтобы упрочить применение этого способа измерения температуры при продолжительном действии плавильных печей (t . выше 1200°C).

В качестве материала для внутренних защитных трубок (см. рис. 130 е) имеют применение:

Кварцевое стекло. Оно выдерживает самые резкие изменения температуры, приблизительно до 1400°C . При длительном нагревании свыше 1000° оно растрескивается и распадается¹⁾. Окись железа, как и пепел, очень сильно разъедают кварцевое стекло. Согласно исследованиям Вилларда (Villard)²⁾ над пропускаемостью газов, раскаленное до-красна кварцевое стекло (приблизительно около 1000°C) пропускает водород. Применение кварца целесообразно в тех случаях, когда дело идет о единичных быстро производимых измерениях. Для длительного употребления в производстве оно негодно. При 1600°C кварц начинает деформироваться.

Марквардская фарфоровая масса (Берлинского Государственного фарфорового завода). Защитные трубки из этого вещества огнеупорны приблизительно до 1600°C , но очень чувствительны к быстрым изменениям температуры и действию острого пламени. Для того, чтобы трубки из этой массы не пропускали газ, они покрываются изнутри и снаружи глазурью. Марквардская трубка пригодна для продолжительных измерений до 1400°C , если она не находится непосредственно в пламени.

В качестве материала для внешних защитных трубок (см. рис. 130 ж), главным образом, употребляются два вещества:

Шамотная масса лучшего качества оказалась наиболее пригодной. Изготовленные из нее трубки могут применяться для постоянной установки даже в атмосфере острого пламени. При заделывании новых элементов рекомендуется производить нагревание как можно медленнее, во избежание лопания трубки. При измерении температуры варочного отделения стекольной печи следует брать трубки, которые выдерживают, не плавясь, температуру, ни в коем случае, не ниже 1750°C (ЗК 34). Для большей стойкости против резких изменений температуры следует стенки трубок делать толщиной около 5 мм., а в случае обнаружившейся на практике быстрой их порчи—до 10 мм.

Силитовые трубки. (Изделия из карбида кремния; изготовлены впервые фирмой бр. Сименс, Берлин-Лихтенберг³⁾). Этот материал, по сравнению с шамотом, менее чувствителен к колебаниям температуры. При высокой температуре (свыше 1200°C), силит разлагается, выделяя углерод, действующий на внутренние защитные трубки и проволоки элемента. При 1500°C порча силитовой трубки происходит очень быстро. При такого порядка температурах на силит сильно действуют выделяющиеся из плавящейся шихты, щелочные пары, которые, в конце концов, совершенно разъедают трубку. При более низкой тем-

¹⁾ См. растрескивание, а также модификации кремнекислоты, глава I, стр. 34 и 61.

²⁾ A. Katz. Quarzglas und Quarzgut. Verlag Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1919 г. стр. 38.

³⁾ Силит изготавливается след. обр.: измельченные карбид кремния и кремний замешиваются на глицерине до густой массы; полученная паста затем прессуется, формируется и т. п. Ред. перев.

пературе (напр. в отжигательных печах) большая механическая прочность и теплопроводность материала очень ценны. К недостаткам силитовых трубок следует отнести следующее обстоятельство. Дно помещенной в печи закрытой части трубки образовано накладной крышкой, которая в раскаленном состоянии легко спадает или открывается и тем дает возможность газам проникнуть внутрь. Термоэлемент в силитовых трубках, благодаря большой теплопроводности этого материала, следует за изменениями температуры печи гораздо быстрее, чем в шамотных.

Стальные трубки имеют значение только для термоэлементов из неблагородных металлов до 800°C . В последнее время обратили на себя внимание особым образом изготовленные акц. общ. Фридрих Крупп, Эссен, специальные сплавы железа. По сравнению с обыкновенным литым железом, благодаря особому процессу диффузии, они более огнеупорны, но все же выдерживают высокую температуру только до известных пределов.

В стекло-плавильной печи имеются следующие два источника, представляющие опасность для защитных трубок:

а) Составные части генераторных газов, из коих при продолжительном действии особенно разъедают массу защитных трубок окись углерода (CO) и водород (H_2). Как самая легкая составная часть генераторного газа, водород поднимается к своду и там с избытком воздуха сгорает острым пламенем.

б) Пары и газы, выделяющиеся из щелочей шихты. В случае присутствия в ней сернокислых солей, выделяется сернистый ангидрид (SO_2), который очень вредно действует на материал трубки. Из опыта известно, что при сильной тяге из печи уносятся в трубу в виде пыли частицы шихты, которые осаждаются на защитных трубках и при плавлении их разъедают.

Поэтому, для предотвращения указанных недостатков, рекомендуется, по возможности, заделывать в стекольные печи только защитные трубки, содержащие мало кремнезема и много глинозема.

Установка электрических пирометров.

При применении самых лучших электрических пирометров и самых подходящих защитных трубок, все же не исключается возможность неудачных измерений, если при заделке пирометра на месте измерения не считаться с особыми свойствами прибора.

Вертикальная установка (рис. 131) в большинстве случаев предпочитается горизонтальной, так как при этом можно менее всего опасаться того, что в раскаленном состоянии трубки перегнутся под действием собственного веса. Если такая возможность имеется, следует охранять пирометры от непосредственного омыwania потоком газа, закладывая их в нишах стенок (рис. 132 и 133). Впрочем, при этом получается то неудобство, что абсолютная точность измерения страдает от обмена тепла между стенкой печи и защитной оболочкой. Вопреки применявшимся до сего времени основным правилам—всегда устанавливать пирометр вертикально, в некоторых местах стали придавать ему также и горизонтальное положение (рис. 134).

Во избежание перегиба всегда размягчающейся при высокой температуре защитной трубки, пирометр, во всю его длину, кладут на подходящий силикатный кирпич *с*, в котором выдолблен соответственной формы желобок.

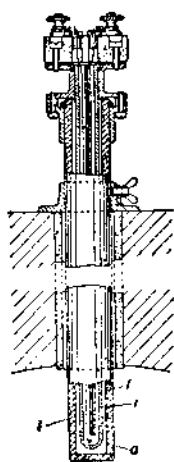


Рис. 131. Вертикально
заложенный термо-
элемент.

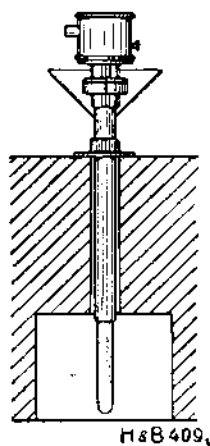


Рис. 132. Термоэле-
мент, заложенный в
выемку в своде.

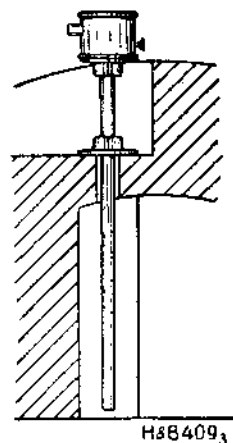


Рис. 133. Термоэлемент,
заложенный в нишу
стенки.

Элемент помещается в молотый песчаник *т*. Эта установка имеет то преимущество, что, удалив вложенный камень *к*, можно во время работы часто проверять целостность термоэлемента. При подобной установке удастся спасти ценные

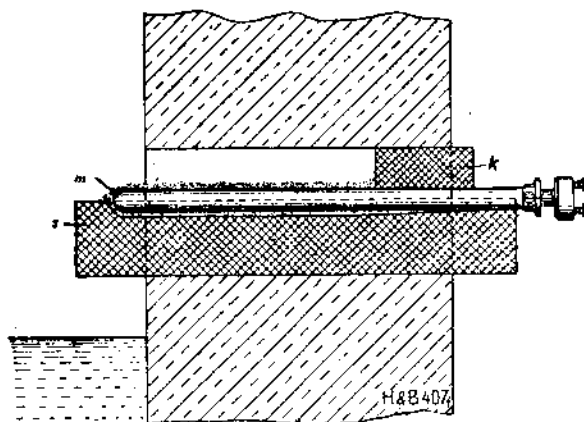


Рис. 134. Термоэлемент, заделанный горизонтально.

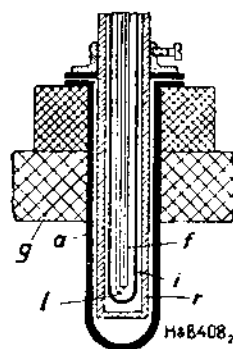


Рис. 135. Заделанный
в свод термоэлемент
с прочной защитной
трубкой из шамота.

части термоэлемента, если даже повреждена защитная трубка, причем пирометр может быть помещен как в своде, так и в боковых стенках.

Для многих заводов повышение продолжительности службы пирометра было важнее, чем получение возможно больших приближений к абсолютно точной температуре места измерения. Увеличение прочности прибора они достигли тем, что термоэлемент с внутренней защитной трубкой *i* и внешней *r*

снабдили еще третьей оболочкой из шамота a , которую тщательно замуровывали в стенку печи. Однако, оказалось, что и эта третья трубка была подвержена тем же вредным влияниям, как и защитная r (рис. 135).

В каждом отдельном случае следует внимательно произвести выбор места для закладки пирометра, применяясь, всякий раз, к конструкции печи и режиму ее работы. Выбрав подходящее для измерения место, следует определить точную толщину стенки и длину погружения; это можно сделать, пользуясь чертежами, но лучше непосредственным измерением на месте.



Рис. 136. Термоэлемент с защитным колпаком для головки пирометра.

Принцип работы термоэлемента требует, чтобы температура головки с клеммами (см. рис. 130 a и b) была довольно низкой (около 20°) и постоянной. Но у стекляных печей, как раз, очень трудно вполне оградить выступающую часть термоэлемента от испускаемой печью лучистой теплоты даже тогда, когда головка пирометра защищена колпаком (см. рис. 136).

Ошибки измерений уменьшаются при применении, так называемых, компенсационных проводов, являющихся просто удлинением проволок элемента (см. рис. 137), идущих от горячей головки самого пирометра до места с более низкой постоянной температурой. Для работы на стекляных заводах эти провода, для ограждения их от повреждения, снабжаются асбестовой обмоткой¹⁾.

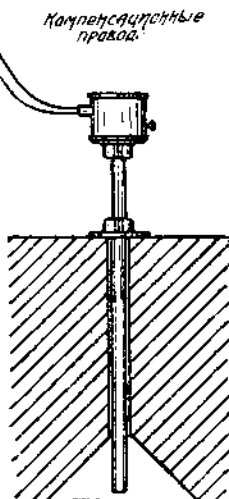


Рис. 137. Заделанный вертикально термоэлемент с компенсационными проводами.

В виду того, что посредством окруженного защитными трубками термоэлемента невозможно определить „действительную температуру“ газа, в новейшее время для этой цели заменили обычный термоэлемент более усовершенствованным, так назыв. пирометром с проточным газом (см. рис. 138)²⁾. Через трубку, в которой находится термоэлемент, с большой скоростью просасываются при помощи пульверизационного насоса горячие газы. Обмен тепла с внешней средой, насколько возможно, понижен хорошо изолирующими защитными трубками. При этом способе открытый спай термоэлемента воспринимает с весьма большой точностью температуру газа. Пирометры с проточным газом до сего времени применяются только в качестве опытного прибора для научных измерений, так как еще недостаточно усовершенствованы, чтобы быть пригодными при производственно-технических измерениях и длительной работе в заводе³⁾.

¹⁾ K. Henck y. Zur Technik der Temperaturmessungen. Zeitschr. d. V. D. I. 1924 г. № 13, стр. 297/301.

²⁾ См. также F. Maule, Messung hoher Gastemperaturen zwecks richtiger Bemessung der Ofenelemente. Glatt. Ber., Frankfurt a/M., 3, 113 (1925 г.).

³⁾ Bericht des Stahlwerksausschusses d. V. D. E. № 82, стр. 15.

боры. Они представляют собою регистрирующие аппараты, чертящие на непрерывно движущейся бумажной ленте цветные кривые температуры различных мест измерения. Аппараты устроены для включения 6 (в новейшее

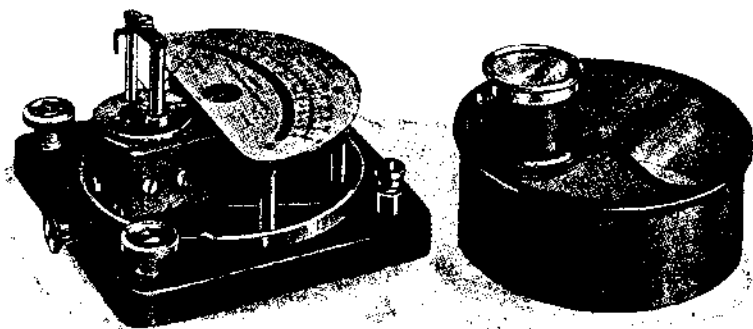


Рис. 140. Многоомный трех-катушечный милливольтметр с лентой (Н. & В.).

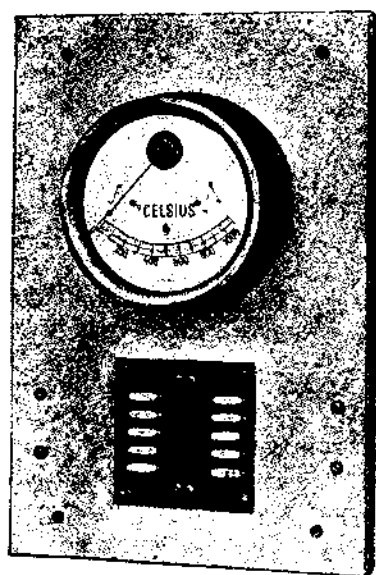


Рис. 141. Указатель с переключателем на 10 мест измерения (S. & H.).

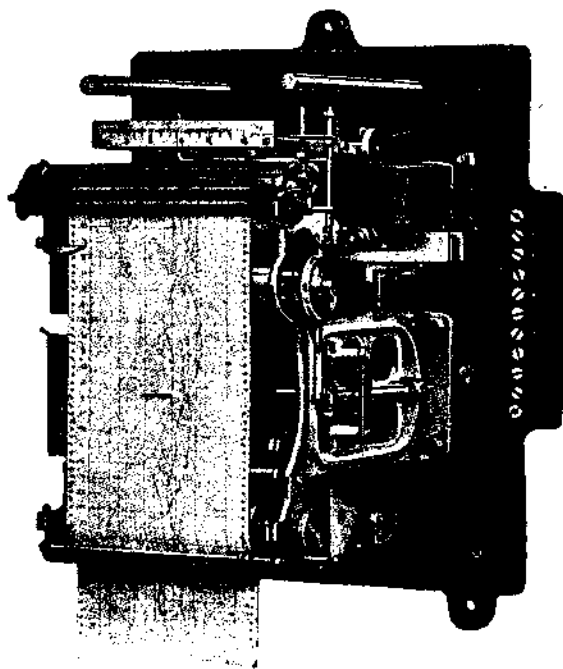


Рис. 142. Регистратор температур для 6 мест измерения (Н. & В.).

время до 12) пирометров (см. рис. 142). Вычерченные таким образом кривые позволяют, путем сравнения хода температуры, установить время и место неправильностей производства, если таковые имели место.

4. Оптические пирометры. При помощи простого наблюдения за жаром в печи опытный человек может приблизительно оценить ее температуру. Само собой разумеется, что такой способ определения температуры легко ведет к субъективным ошибкам, т. е. у различных наблюдателей могут быть получены различные, притом произвольные, результаты измерения. Чувствительность человеческого глаза изменяется очень сильно, кроме того, на него влияет целый ряд обстоятельств, между прочим, непостоянство на заводе дневного освещения. С повышением температуры тела, возрастает интенсивность посылаемых им лучей, соответственно порядку их расположения в спектре. На этом основывается оценка температуры на глаз опытными мастерами и плавильщиками. Подобно тому, как мастер железоделательного завода определяет температуру железа по цвету его каления (смотри приведенное здесь сопоставление), специалист-стекольник пользуется тем же способом и для той же цели при плавке и разделке стекла.

Зависимость цвета раскаленного тела от температуры.

Начало свечения	— 525° Ц	темно-желтое каление	— 1100° Ц
темно-красное каление	— 700° Ц	светло-желтое "	— 1200° Ц
начало вишнево-красн. кал.	— 800° Ц	белое каление	— 1300° Ц
вишнево-красное кален.	— 900° Ц *)	голубое каление	— 1400° Ц
светло вишнево-красное	— 1000° Ц		

Определение температуры оптическим методом основано на законе излучения „черного тела“, т. е. тела, полностью поглощающего падающие на него лучи. Оно вовсе не отражает лучей, но, светясь, само дает максимум излучения по сравнению с любым телом той же температуры **). В первом приближении такое тело есть нечто иное, как пустотельный цилиндр, все стенки которого находятся при постоянной температуре. Излучение, исходящее из маленького отверстия в его стенке, удовлетворяет законам излучения „черного тела“. Большинство заводских печей тоже можно рассматривать с удовлетворительной точностью, как черные тела. Полное излучение ***) „черного тела“ по закону Стефана Больцмана (Stefan Boltzmann) пропорционально 4-й степени его абсолютной температуры. Испускание энергии в той части спектра, которая воспринимается глазом, происходит по другому закону, именно: при красном калении пропорционально 30-й, и при белом—12-й степени абсолютной температуры ¹⁾.

Для измерения температуры оптическим путем употребляются, главным образом, пирометры Гольборна и Курльбаума, а также Ваннера ²⁾. Цвет раскаленного тела измеряется ими не непосредственно, как это имеет место при измерении на глаз, а их сравнивают с градуированной лампой накаливания (нормальным излучателем), яркость которой может быть, с помощью

*) Температ. вишнево-красн. кален., обычно, теперь принимается в 850° Ц, а светло-красного—950° Ц. Ред. перев.

**) Ни одно физическое тело не удовлетворяет этим требованиям (предлагались: сажа, окись меди, расплавленная платина), но „черное тело“ можно создать искусственным образом. Ред. перев.

***) В невидимой инфракрасной и ультрафиолетовой части. Ред. перев.

¹⁾ A. R. Meyer, Ueber die Messungen hoher Temperaturen auf optischem Wege. Dingers Polytechnisches Journal 1913 г., вып. 31, 33, 34.

²⁾ A. Fry, Optische Temperaturmessungen in der Praxis. Stahl u. Eisen 1924 г. вып. 45 стр. 1398—1405.

особо имеющегося в пирометре приспособления, доведена до яркости исследуемого тела.

а) Пирометры Гольборна и Курльбаума. Рис. 143 представляет схему конструкции пирометра с накаливаемой нитью, изготовленного Акц. Общ. Сименс и Гальске. В зрительную трубку с объективной и окулярной линзами, вделана маленькая 4-х вольтовая лампа накаливания.

Она питается от аккумуляторной батареи из двух элементов. В цепь введен реостат. Измерение производится следующим образом: наблюдатель направляет зрительную трубку на тот объект (излучатель), температуру которого он хочет измерить; труба устанавливается так, чтобы изображение рассматриваемого предмета было в ней ясно видно. На пути лучей в трубе расположена упомянутая лампочка, которая зажигается, причем при помощи введенного в цепь реостата меняют яркость нити до тех пор, пока она станет незаметной на светящемся поле рассматриваемого предмета (см. рис. 144 и 145). Температура лампы накаливания в этом случае равна искомой температуре. Лампа проградуирована таким образом, что для каждой температуры определена соответствующая ей сила тока.

При более низких температурах (600 до 700° Ц.) наблюдение можно вести непосредственно через окуляр. Но, когда требуется измерить температуру не черного излучателя, а, напр. блестящей поверхности расплавленной стеклянной массы, то невозможно добиться полного уравниения цветов, и определение тогда не точно. В подобных случаях перед окуляром ставят цветной фильтр, пропускающий свет только одной длины волны; нить лампы и излучатель видны тогда в одном цвете. Для низких температур применяются красные фильтры, для более высоких (свыше 1200° Ц.) — зеленые. Помещаемый здесь рисунок (рис. 146) изображает переносный пирометр Гольборна и Курльбаума новейшей конструкции.

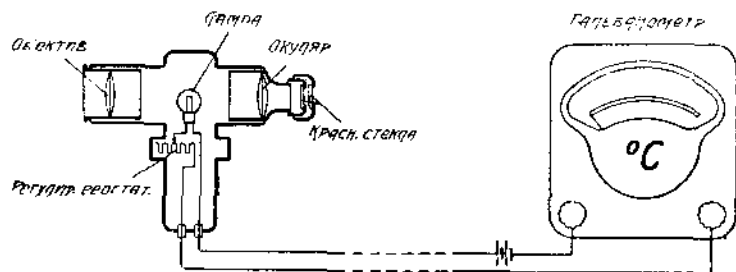


Рис. 143. Схема пирометра с накаливаемой нитью Сименс и Гальске.

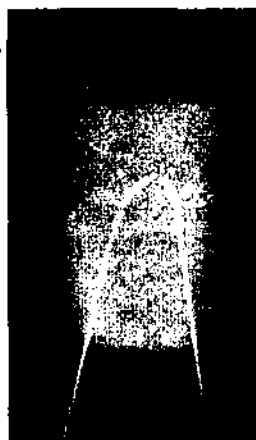


Рис. 144. Температура нити выше температуры рассматриваемого объекта.

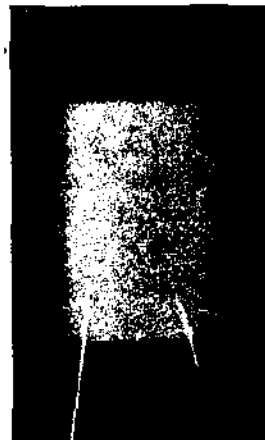


Рис. 145. Температура нити совпадает с температурой рассматриваемого объекта.

Он предназначен не для длительного, а только для спорадического производственного контроля различных мест печи. Пределы его шкалы без дымчатого стекла равны: $600\text{--}1600^{\circ}\text{C}$, с дымчатым стеклом $1000\text{--}2000^{\circ}\text{C}$. По опытам Г. Кейнаса (G. Keinath)¹⁾ оказалось, что при температуре от 600

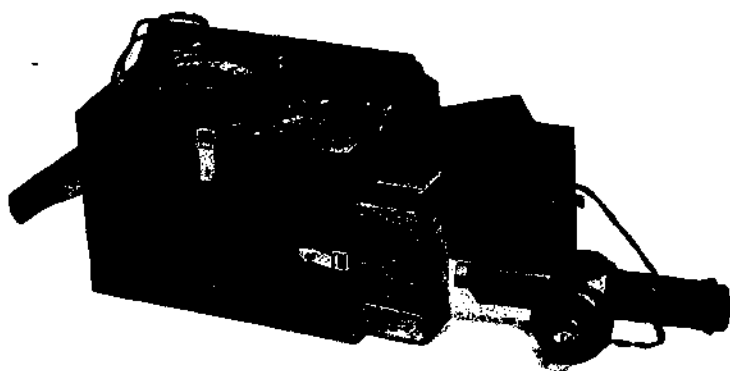


Рис. 146. Переносный пирометр Гольборна и Курльбаума в исполнении фирмы Сименс и Гальске. Внутри ящика помещен 4 V. аккумулятор, наверху измеритель тока, красное и дымчатое стекла.

до 700°C с точностью до $10\text{--}20^{\circ}$ могут измерять только опытные наблюдатели; между 700 и 1000°C ошибки до 15° единичны, при более высокой температуре точность определения в общем равна $\pm 5^{\circ}$. При пользовании пирометром Гольборна-Курльбаума расстояние от раскаленного тела можно увеличивать

до значительных размеров, не уменьшая точности измерения. Наблюдение можно удовлетворительно вести через маленькое смотровое отверстие в стенке печи.

б) Полутеневые пирометры по Ваннеру (Wanner). Изготовленные д-ром Р. Газе (R. Hase—Ганновер) пирометры с внешней стороны также имеют вид зрительной трубы. В разделенное на два полукруга поле зрения аппарата падает как свет наблюдаемого раскаленного тела, так и свет служащего для сравнения источника света—электрической лампочки. Первоначально оба источника не будут обладать равной силой (см. рис. 147). Если же луч света пропустить через систему призм из исландского шпата, так назыв. николей, то его сила света будет зависеть от взаимного положения указанных двух призм. Таким образом, путем их вращения возможно изменять яркость пропущенного через них луча. Это свойство света, называемое поляризацией, применяется в пирометре Ваннера. В нем на пути светового луча ставится подобный поляризационный прибор. Яркость обоих находящихся в поле зрения полукругов следует довести до такой согласованности, при которой исчезла бы разделяющая их черта. Необходимый для этого поворот николя отмечается на разделенном круге окуляра. Деления нанесены прямо в градусах T (рис. 148).

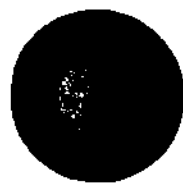


Рис. 147. Поле изображения пирометра Ваннера при неодинаковой температуре.

¹⁾ G. Keinath: Ueber die subjektiven Einstellfehler bei optischen Pyrometern. Stahl u. Eisen 1923 г., стр. 9—12.

Пирометр системы Ваннера—Газе новейшей конструкции выпускается для измерения от $650—1130^{\circ}\text{Ц}$ (с крупными делениями между $650—900^{\circ}\text{Ц}$); а также для температур: $840—2000^{\circ}\text{Ц}$ (с крупными делениями между 1000 и 1500°Ц).

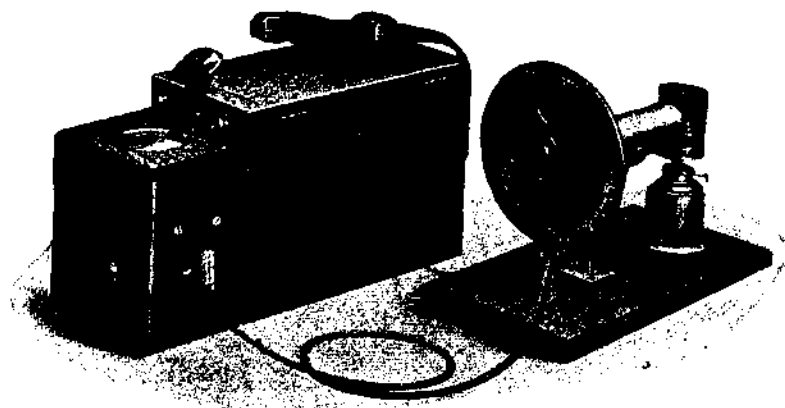


Рис. 148. Пирометр системы Ваннера, изготовленный д-ром Р. Газе, Ганновер.

Обычные ошибки при наблюдении между 700 и 1500°Ц доходят до 15° , при более высоких температурах точность определения, в большинстве случаев, равна $\pm 5^{\circ}$.

5. Пирометр, основанный на излучении. В противоположность оптическим, пирометры излучения измеряют всю испускаемую телом лучистую энергию как видимую, так и невидимую. Таким пирометром можно измерять любые низкие температуры. В некоторых приборах описываемой конструкции испускаемая раскаленным телом лучистая энергия собирается при помощи линзы и отбрасывается на зачерненную пластинку, к которой припаян очень чувствительный термоэлемент. Пластика, а, следовательно, и спай термоэлемента нагреваются; приключенный к термоэлементу регистрирующий прибор (гальванометр) измеряет повышение температуры пластинки над температурой окружающей среды.

Показания всех основанных на излучении пирометров вполне правильны только для „черного излучения“ (см. стр. 438). Если направить прибор на раскаленное свободно излучающее в пространство тело, то получаются более или менее грубые ошибки, смотря потому, насколько излучение, идущее с поверхности тела, отличается от излучения абсолютно черного тела. Например, если бы попытаться посредством пирометра излучения определить температуру раскаленной стеклянной массы (как то бутылки на трубке, зеркального стекла на литейном столе, халювы перед пуском в „правку“ и т. п.), то показания были бы весьма неточны. Светящееся пламя газа в печи имеет линейчатый спектр (избирательное излучение), поэтому одна только его яркость не может служить мерилom для температуры пламени. К сожалению, при определении температуры эта ошибка очень часто повторяется. При наблюдении по-

верхности стекла в ванной печи путем сравнения было установлено, что расплавленное стекло более приближается к „черному телу“, чем неокисленный расплавленный металл ¹⁾. При подобных измерениях ошибки в оптических пирометрах (см. стр. 438) менее значительны, чем в пирометрах, основанных на излучении. Последние, преимущественно, применимы для измерения температуры полых объектов, которые в отношении излучения более всего приближаются к абсолютно черному телу, благодаря равномерности температуры стенок и относительно небольшому отверстию.

В противоположность оптическим пирометрам, показания пирометров излучения зависят от свойств и природы вещества, находящегося между раскаленным телом и прибором. Необходимо иметь в виду, что некоторые газы, как напр. водяные пары и угольный ангидрид, обладают способностью поглощать лучистую энергию. Подобным же образом могут действовать также пыль и дым. Но пирометры, основанные на излучении, имеют то преимущество, что, будучи раз установлены, они не требуют более вмешательства наблюдателя. Они отмечают температуру без запаздывания и допускают установку регистрирующих приспособлений на значительном расстоянии от места наблюдения.

а) Пирометр с вогнутым зеркалом по Фэри (Féry). Этот прибор является старейшим пирометром, основанным на измерении полного излучения. Исходящие из раскаленного тела тепловые лучи при помощи линзы из плавикового шпата собираются на поверхности позолоченного вогнутого зеркала. В фокусе последнего находится спай термоэлемента из железа и константана. Смотря по типу прибора, диаметр зеркала равен 7—12 см., фокусное расстояние 7,5 см. При 1200° Ц получается приблизительно 4 mV. Падающее на термоэлемент излучение сильно зависит от отражающей способности зеркала; изменение поверхности, вызванное царапинами или осевшей пылью, влияет на измерение.

Приводим практические данные сравнительного измерения опытной стеклоплавильной печи посредством пирометра Фэри и пирометра Ваннера.

Измерение температуры опытной стеклоплавильной печи посредством пирометров Ваннера и Фэри.

	Пирометр Ваннера	Пирометр Фэри	Поправка	Разница в тем- пературе мест спая	Полная поправка
Газ горел	1455° Ц	1390	+ 75	12	+ 87
	1432	1379	+ 53	16	+ 69
Газ выключен	1449	1363	+ 86	0	+ 86
	1380	1290	+ 90	0	+ 90
Среднее					+ 83

¹⁾ G. Berndt, Untersuchung zweier Strahlungspyrometer. Mitteilungen aus dem physik. Laboratorium der Opt. Anstalt C. P. Goerz A.-G. Dinglers Polytechnisches Journal 1919 г., вып. 24 и 25.

При 1430°C получилась в среднем поправка в $+83^{\circ}$: пирометр Фари показывал меньшую температуру. При этом было безразлично, проходил ли через печь газ или он был устранен. Во всяком случае из этого не следует заключать, что можно пренебречь поглощением горящего газа, ибо после его устранения в печи остаются продукты сгорания.

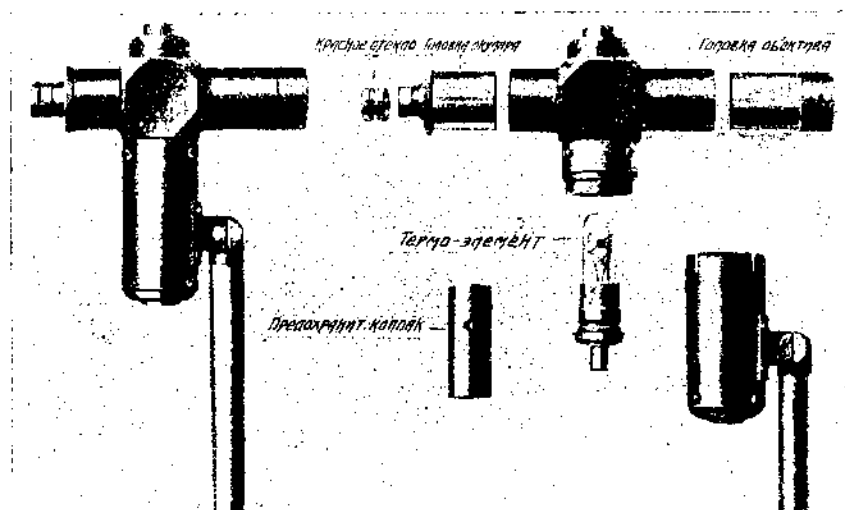
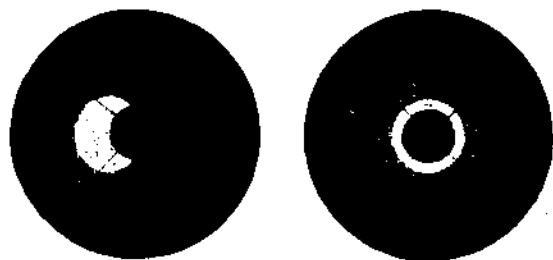


Рис. 149. Ардометр и его части.

б) „Ардометр“. На рис. 149 изображены отдельные части ардометра Акц. Общ. Сименс и Гальске. Исходящие от раскаленного тела лучи собираются линзой объектива и направляются на термоэлемент. Для повышения чувствительности, термоэлемент помещается в предварительно откаченном и затем наполненном гелием стеклянном сосуде. Перед измерением линза объектива должна быть точно наведена на раскаленную точку. Наставив по глазам маленькую линзу окулятора, наблюдатель должен через нее ясно видеть бланку.



Неправильно установлен. Правильно установлен.
Рис. 150 и 151. Установка ардометра.

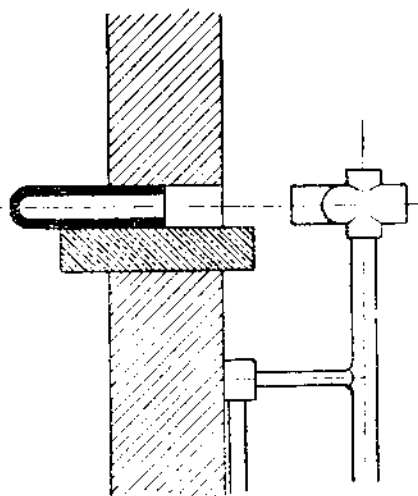


Рис. 152. Калильная трубка и установленный перед ней пирометр излучения.

После этого получают изображение светящегося предмета (отверстия) и направляют трубу так, чтобы листок его равномерно покрыв (см. рис. 150 и 151).

В противоположность термоэлементу, при применении всех основанных на излучении пирометров, долговечность их повышается благодаря тому, что они не подвергаются непосредственному действию высокой температуры.

В стену печи заделывается трубка из огнеупорного материала, которая должна удовлетворять тем же требованиям, что и внешняя защитная трубка термоэлемента. Закрытое дно трубки принимает температуру внутренности печи. Исходящее от раскаленного дна (рис. 152), т.-наз., „трубки накала“ излучение падает на заделанную перед названной трубкой линзу объектива и собирается на спае термоэлемента. Посредством ардометра измерения можно производить до 2000°C . При выборе шкалы прибора следует сообразоваться с его назначением. При измерении с пирометрами излучения температуры ниже 600°C результаты не получаются достаточно точными.

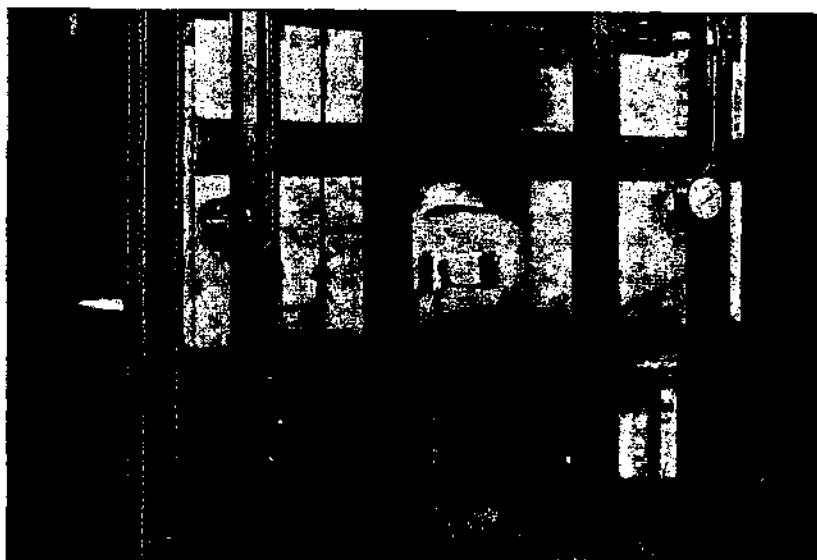


Рис. 153. Измерение температуры вращающейся ванны бутылочной машины Оуэнса при помощи ардометра (S. & H.).

Рис. 153 изображает установку ардометра в вращающейся печи бутылочной машины Оуэнса. Регистрирующий прибор помещен рядом с регулирующим приток газа приспособлением.

с) Пирометр излучения „Пиро“. Изготавливаемый фирмой д-ра Р. Газе пирометр по своей оптической конструкции сходен с ардометром.

Как показано на рис. 154, в фокусе собранных объективом лучей находится в высшей степени чувствительный термоэлемент, который, подобно нити накаливания в электрич. лампе, запаян в стеклянный шар; плоский спай элемента расположен на оптической оси зрительной трубы. Достоинно внимания, что гальванометр вложен непосредственно в зрительную трубу. Для пользующегося этим прибором вначале бывает трудно приспособиться, чтобы сперва навести зрительную трубу, а затем, не отодвигая ее, снять показания по шкале

в окуляре. Необходимо подчеркнуть большую электро-движущую силу термоэлемента, достигающую при 1400°C приблизительно 62 мВ. Рис. 155 изображает готовый к работе прибор. Он плотно защищен от пыли и, по своему внешнему виду и способу употребления, напоминает полевой бинокль. В противоположность оптическим пирометрам, ¹⁾ помещение регистрирующей части и запись результатов измерений на расстоянии могут производиться без всяких затруднений. Существует целый ряд типов этого прибора с различными пределами шкалы ¹⁾.

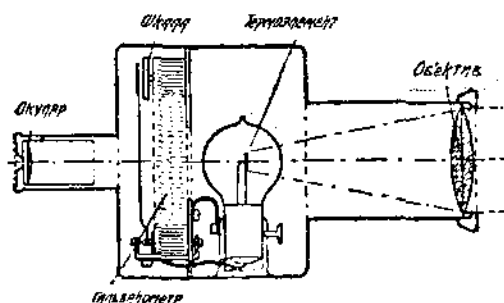


Рис. 154. Разрез через пирометр „Пиро“.



Рис. 155. Пирометр „Пиро“ в употреблении.

Установка пирометров излучения.

Пирометры этого рода, особенно „Ардометры“ и „Пиро“, применяются на целом ряде стекольных заводов и, благодаря точности своих показаний и простоте употребления, стали излюбленными приборами для измерения температур выше 1000°C . При продолжительных измерениях, конечно, еще встречаются затруднения, принуждающие к осторожному обращению и требующие дальнейшего технического усовершенствования этих приборов.

Прежде всего следует желать большей прочности накаливаемых трубок („трубок накала“). Закрытый, вдающийся внутрь печи конец трубки может отскочить, и, в случае повышенного давления в печи, пламя может достичь незащищенного измерительного прибора, испортить его, или, по крайней мере, вредно повлиять на точность измерений.

Для устранения этой опасности применяются автоматические защитные приспособления. Принцип действия их следующий (рис. 156): вследствие образующейся из-за поломки трубки А, высокой температуры, плавится проволока D, отчего падает вращающаяся вокруг оси С крышка В. Металлическое ушко Е предназначено для связи с сигнализацией.

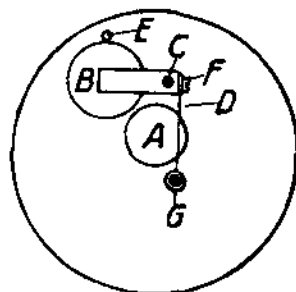


Рис. 156. Автоматические защитные приспособления на случай поломки „трубки накала“.

¹⁾ Смотри примечание на стр. 440.

Правильной работе прибора мешает падающая на него лучистая теплота внешней стенки печи. От этого прибор настолько нагревается, что до него едва можно дотронуться. Нагревание окружающей прибор среды свыше 60°C ведет к тепловому расширению, а с ним и к искажению оптики.



Рис. 157. Ардометр с оболочкой, охлаждаемой водой; установлен у стекольной печи.

Поэтому, рекомендуется охлаждать пирометр водой или воздухом (рис. 157). Но и в таком случае, чтобы задержать лучистую теплоту, перед прибором следует установить также щиты из асбеста.

Несущаяся сколо плавильной печи, в большинстве случаев, смешанная с содой и сульфатом пыль осаждается не только на арматуре пирометра, но и на его линзе, от чего уменьшается количество падающих на спай лучей, и искажаются показания температуры. В виду этого, необходимо или от времени до времени, возможно чаще, очищать линзу кисточкой или защитить ее от пыли непрерывным потоком воздуха.

2. Производственно-технический контроль температуры.

Значение измерений температуры все еще не признано на многих стекольных заводах. Подобно тому, как медицинский термометр, сам по себе, не может сделать больного здоровым, так и применение лучших приборов для измерения температуры не в состоянии обеспечить нормальный ход печи. Только в руках опытного специалиста эти приборы соответствуют своему назначению: они дают возможность более надежно и сознательно вести производство, они также способствуют поддержанию устойчивости в установленном на основании опыта и наблюдений режиме печи.

Для точного измерения температуры требуется время, знание, опыт и здравый человеческий ум; оно может быть достигнуто только при условии применения, с необходимым знанием дела, надежного инструмента. Одно лишь измерение выполняет только часть работы; гораздо труднее приложение результатов измерения для практики. Выбор подходящего прибора, выбор в печной системе места для измерения и правильная установка инструмента достигают цели только в том случае, когда технический персонал отдает себе отчет во всех деталях этого дела. Тут требуется, кроме точного знания конструкции печи и происходящих в ней процессов, еще знакомство с законами теплопередачи и навык в измерительной технике. Только при таких условиях, связанных, при том, с постоянным поддержанием в исправности пирометрической установки и тщательным ее обслуживанием, укрепится доверие со стороны обслуживающих производство людей к делу контроля температур, которое, без сомнения, должно повлечь, за собой уменьшение расходов на единицу готового изделия.

На ряду с взаимным обменом между различными заводами и специалистами установленными практикой данными, что уже осуществляется через посредство теплотехнического бюро Германской Стекольной промышленности, необходимо постоянное изучение специальной литературы ¹⁾.

В нижеследующей сводке сделана попытка дать обзор температур, найденных при помощи измерения в различных частях плавильной и подсобных печей на заводе для листового стекла ²⁾.

Средние величины температурных пределов.

Места измерения:	Температура в ° Ц.
а) Газогенератор:	
выход газа ³⁾	500—700,
газовый сборник ⁴⁾ и канал до перекладных устройств	400—700.
б) Стеклоплавильная печь:	
газовый регенератор:	
низ	550—600,
верх	850—900,
смесительная камера	950—1100;

¹⁾ O. Knoblauch—K. Hencky, *Anleitung zu genauen technischen Temperaturmessungen mit Flüssigkeits- und elektrischen Thermometern*, 1919 г., R. Oldenburg, München.

F. Henning, *Die Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessungen*, 1915 г. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

G. Keinath, *Elektrische Temperatur-Messgeräte*, 1923 г., R. Oldenburg, München.

C. N. Fenner (Carnegie Inst. Washington) *Use of optical pyrometers for control of optical-glass furnaces* (Transact. of the Amer. Institute of mining and metall. Engin., Chicago Meeting cent. 1919 г.).

W. B. G. (Wärmetechnische Beratungsstelle der Deutschen Glasindustrie). *Aus der Wärmewirtschaft in Glashütten*, 1924 г., Изд. W. B. G., Frankfurt a.M.

H. Maurach, *Der Wärmefluss in einer Schmelzofenanlage für Tafelglas*, 1923. R. Oldenburg, München.

R. S. Whipple, *De quelques difficultés constatées en utilisant une installation pyrométrique dans une usine*, Журнал „Le Verre“, 1922 г. № 2 и 3.

Society of Glass Technology, Sheffield, напечатано в Journal of the Soc. of Gl. Techn. в т. VIII, 1924 г., стр. 94, 138 следующие статьи:

E. A. Coad-Pryor, *The Use of Pyrometers in the Glass Industry*.

W. M. Clark, *Continuous High Temperature Measurement in Glass Works*.

C. E. Foster, *Practical Applications of Pyrometers to Glass Works*.

W. Bowen, *Some Reflections on Pyrometer Design and a Description of a new Radiation Pyrometer*.

R. S. Whipple, *Recent Advances in the Design of Temperature Measuring Instruments*.

Foot, Fairchild, Harrison, *Pyrometric Practice*, Technologic Paper of the Bureau of Standards, № 170, 1921 г. Washington, Gov. Print. Off.

²⁾ H. Maurach, *Der Wärmefluss in einer Schmelzofenanlage für Tafelglas*. Изд. R. Oldenburg, München, 1923 г. стр. 52, 77 и след.

³⁾ При применении брикетов из бурого угля 150—250°, бурого угля 60°—120°.

⁴⁾ Падение температур в газопроводах равно 2—5° на 1 метр, смотря по конструкции.

Места измерения:	Температура в ° Ц.
канал для воздуха:	
вход в переводное устройство . . .	30— 60,
„ „ воздушный регенератор . . .	300— 700,
воздушный регенератор:	
низ	650— 800,
верх	1050—1150,
смесительная камера	1150—1250,
печь:	
плавильное отделение	1300—1500,
рабочее отделение	1250—1350,
зеркало стекла	1370—1430,
стены печи	1250—1400,
трубный ход	400— 250.
с) Температура в печи во время раз-	
делки и формования стекла . . .	
.	
1100— 800.	
д) Отжигательные и правильные	
печи	
.	
850— 50.	

Данные приведенной таблицы не следует принимать за нечто неизменно-установленное. Дело каждого руководящего производством, путем самостоятельных измерений, установить в существующих печах те температуры, которые при данных условиях являются наиболее целесообразными.

а) Газогенератор. Среди всех измерительно-технических установок ¹⁾ при газогенераторе инструменты для определения температуры занимают видное место (места измерения 11, 11а, 12, 12а, 13, 14, рис. 158).

Измерение температуры смеси пара и воздуха при раздельной их подаче (воздух—1, пар—2), важно потому, что эта температура является в то же время и мерилем для содержащегося в смеси пара (см. стр. 518).

Температура газа, оставляющего генератор, сама по себе, уже характеризуют работу последнего. В свободном газовом пространстве, над слоем угля, температура непостоянна и колеблется, напр. (рис. 159) при применении каменного угля, в пределах приблизительно от 300 до 600° Ц ²⁾. Новая загрузка топлива, совершающаяся через каждые 15 мин. (на рис. а), влечет за собой падение температуры отходящего газа. Затем она медленно поднимается в газовом пространстве до новой засыпки. Если генератор, как, обычно, выражаются специалисты, „прогарает“, то это состояние

¹⁾ На значение снабжения газогенератора измерительными приборами будет еще указано во II и III части этой главы.

²⁾ F. I. Denk, The influence of charging the producer on the temperature of the gas. Journal of the American Ceramic Society т. III, февр. 1920 г., стр. 99.

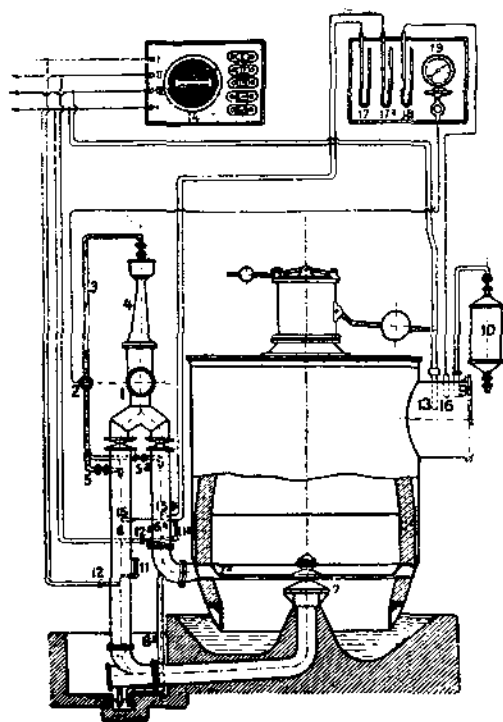


Рис. 158. Оборудование измерительными приборами газогенератора.

Объяснение чертежа.

- 1) Трубопровод для воздуха.
- 2) Паропровод.
- 3) Трубопровод к пароструйному вентилятору.
- 4) Пароструйный вентилятор (запасной).
- 5) Впуск пара в центральный воздухопровод.

- 5-а) Впуск пара в боковые воздухопроводы.
- 6) Центральный трубопровод для воздуха.
- 6-а) Боковой " " " "
- 7) Насадка на центральный воздухопровод.
- 7-а) Боковая воздушная камера.
- 8) Спуск воды из центрального трубопровода для воздуха.
- 8-а) Тоже из бокового.
- 9) Газовый отвод для взятия проб перед сборником.
- 10) Газоприемник для взятых проб.
- 11) Ртутные термометры для измерения температуры смеси пара и воздуха в боковом воздухопроводе.
- 12) Регистрирующий термометр (электрический) для измерения температуры пара и воздуха в центральном воздухопроводе.
- 12-а) Тоже в боковом.
- 13) Пирометр или термометр для измерения температуры газа.
- 14) Измерительный прибор к термометрам 12, 12-а и 13.
- 15) Трубка к манометру для измерения давления в центральном "дутье".
- 15-а) Тоже в боковом.
- 16) Тоже газа в отводных трубопроводах.
- 17) Манометр для измерения давления в центральном воздухопроводе.
- 17-а) Тоже для бокового (см. выноски на стр. 474).
- 18) Манометр для измерения давления в отводящих газопроводах.
- 19) Манометр для измерения давления в паропроводе.

отмечается повышением кривой температуры выше точки, обозначенной на рисунке буквой *a*. Равномерный ход кривой позволяет делать заключение о правильном обслуживании генератора.

б) Стеклоплавильная печь. Стеклоплавильная печь только тогда, с точки зрения теплотехники, должным образом отвечает своему назначению, когда она, при малом расходе топлива, дает много тепла и развивает высокую температуру. Температура, при которой может производиться плавка обыкновенного стекла, лежит между 1300 и 1500° Ц. Речь идет о температурах, потребных для сплавления исходных сырых материалов; готовое стекло размягчается уже

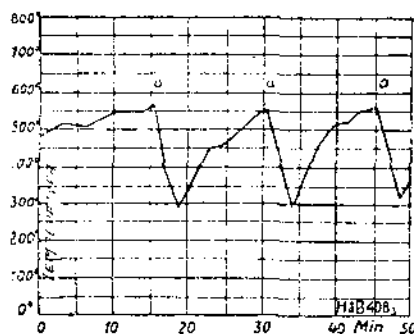


Рис. 159. Кривая температуры отходящих из генератора газов.

между 600 и 800° Ц. В зависимости от способа производства, температура в печи или поддерживается всегда высокой (непрерывная ванная печь) или, смотря по потребности, то повышается, то понижается (периодическая горшковая печь). Слишком высокие температуры не экономичны, вследствие усиленного расхода топлива, повышения потерь на лучеиспускание и чрезмерного обгорания стен печи; слишком же низкая дает очень вязкий сплав. Удачная плавка стекла всегда зависит от правильно выдержанной температуры. Особенного контроля требуют температуры сплавления, осветления и, наконец, выработки, когда готовое стекло вынимается из ванны или горшка. Дальнейшее развитие исследования стекла должно еще более уточнить необходимую температуру в зависимости от различных родов сырья и вытекающего из него изменения состава стекла.

Расположение горелок и подбор скоростей для прохождения газа и воздуха имеют огромное влияние на получение той или иной температуры. Смотря по тому, как пламя направляется и поступает в печь, в различных ее местах будет развиваться более высокая или более низкая температура. Так часто употребляющееся выражение „температура печи“ является собирательным понятием, под которым имеются в виду температуры различных мест внутри печи. Действительная температура пламени в значительной мере отличается от „теоретической“. Температура поверхности внутренних частей печи (свода, горелок и свободно лежащих ваннх брусев) всегда ниже температуры пламени. Толщина печных стен, сама конструкция печи, отверстия различного рода, вида и величины, как равно приемы производства, обуславливают, при одинаковой температуре пламени, сильнейшие отклонения в величине температуры печи.

Заводоуправление редко прибегает к определению абсолютно точных температур, а большею частью довольствуется приближенными данными. Знание последних в связи со знакомством с явлениями, имеющими место при нормальной работе своей печи, часто способствует внесению ясности в то, что происходит на производстве, особенно при неполадках, причину которых нельзя искать только в температуре.

На рис. 160 изображено оборудование на 6 мест для производственно-технического контроля температуры в стеклоплавильной печи. В контрольных участках III и IV установлены пирометры излучения, в остальных заделаны термоэлементы—платина платина-родий. Показания всех приборов снимаются одновременно на общем обыкновенном указателе со стрелкой А печным мастером, стекловаром или кем-либо другим. В случае центральной измерительной установки в производственной конторе, там помещается самопишущий прибор на 6 гнезд R, автоматически отмечающий температуры всех 6-ти мест измерения.

Относительно отдельных мест измерения следует заметить следующее.

1 место. В сборнике или газоподводящем канале измеряются температуры приходящего (свежего) газа. Необходимо заботиться о том, чтобы температура его была равномерной. Сильные уклонения

кривой вверх указывают на горение газа в канале, резкое падение температуры происходит или во время загрузки генератора большим количеством сырого топлива или вследствие слишком обильного притока пара.

Места II и V. Самое сильное влияние на температуру печи имеет предварительный подогрев поступающего в печь воздуха.

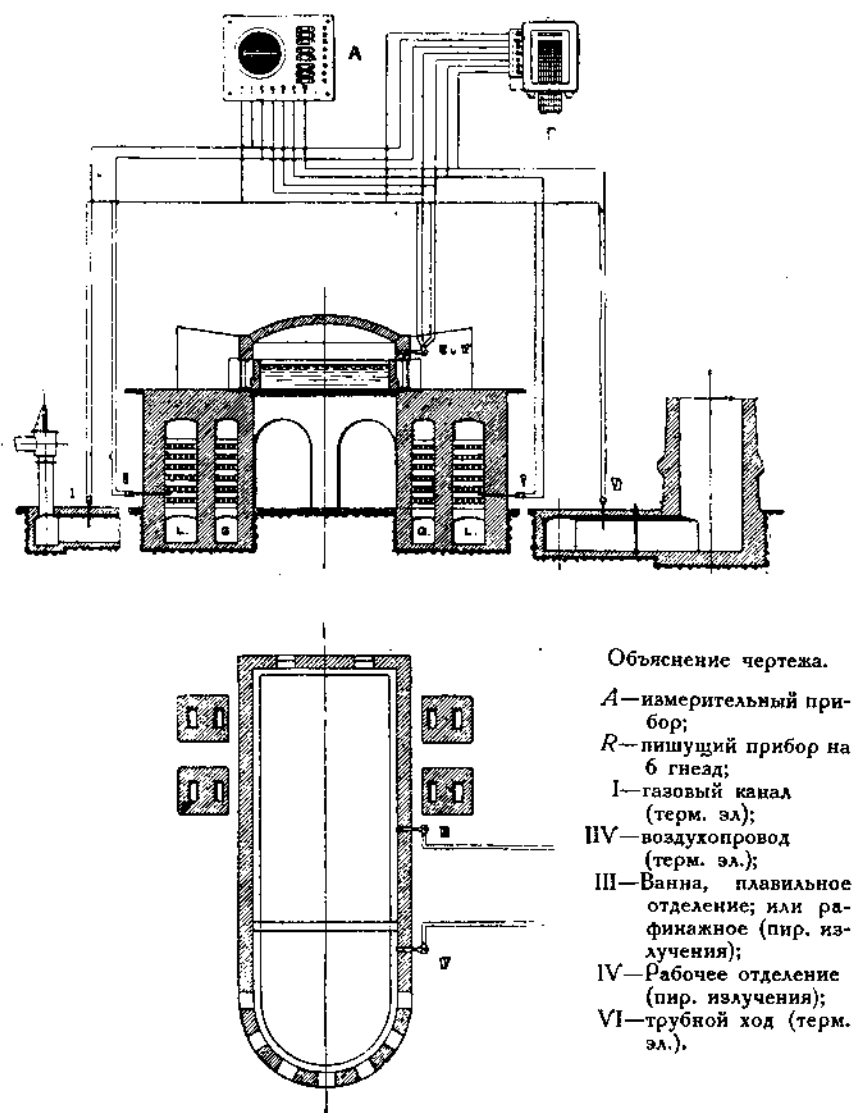


Рис. 160. Установка для измерения температуры в различных частях ванны печи.

В рекуперативных печах, как известно, подогревается один только воздух. В регенеративных же подогреву подвергается также и газ. Слишком низкие температуры поступающих газа и воздуха препятствуют получению в печи высокого жара, что влечет за собой целый ряд неприятностей и задержек. Наоборот, слишком нагретые камеры чрезмерно повышают температуру сгорания. Правильная температура предварительного подогрева должна быть установлена на основании ряда планомерных

опытов и в связи с существующей обстановкой. Более сильный подогрев воздуха сравнительно с газом имеет то преимущество, что этим путем в значительной мере уменьшается имеющее место в случае высокой температуры газа, разложение находящихся в нем тяжелых углеводородов и паров смолы; подобное разложение понижает теплотворную способность газа и, кроме того, связано с оседанием в камерах сажи. Слишком высокая температура газа еще влечет за собой то неудобство, что, легкий сам по себе, газ становится еще легче и, поднимаясь к своду печи, создает там чересчур высокую температуру, быстро разрушающую кладку.

Соотношения между величиной предварительного подогрева воздуха и таковой газа устанавливаются или тщательным заранее выбором подходящих размеров газовой камеры или с помощью помещенных в каналах для отходящих газов заслонок, благодаря которым получается возможность пропускать через обе камеры неодинаковое количество отходящих газов, именно через воздушную большую часть, через газовую меньшую. Если в обеих камерах путем измерения установлены желаемые температуры, то, для текущего надзора за ходом производства, можно ограничиться только измерением температуры воздушной камеры.

Если достаточно хорошо выяснена работа камер, то можно избегнуть установки термоэлементов II и V в раскаленной верхней части воздушной камеры, а ограничиться для текущих определений помещением их у нижних слоев насадки. Таким образом, термоэлементы находятся подальше от опасных мест, о которых подробнее сказано на стр. 433.

Места измерения III и IV. На практике стекловар, обычно, судит о температуре в печи по виду стальных швов. При установке же измерительных приборов, наблюдение за ходом температуры, несомненно, становится значительно надежнее. При этом рекомендуется устанавливать по термометру излучения как в плавильном отделении III, так и в рабочем IV. О величине температуры в этих местах удастся получить лишь приблизительные и относительные данные, и потому очень рекомендуется делать при помощи оптических пирометров частые контрольные измерения различных мест внутри печи (напр. боковых стен печи, стенок горшков, горелок, свода, поверхности зеркала и т. п.).

Место измерения VI. Измерение температуры отходящих газов в трубном канале важно как для производственно-технических целей, так и в смысле тепловой техники.

Каждое понижение температуры отходящих газов связано с ослаблением силы тяги, которое при известных обстоятельствах, создает затруднения в производстве. При всяком же повышении t° увеличивается потеря тепла, т. к. для печи пропадает теплота, уносимая отходящим через трубной ход газом. Слишком высокая температура отработанного газа указывает на плохое использование оставшейся в нем теплоты.

Причина этого лежит в неудовлетворительных размерах камер или в каком-либо повреждении сооружения, или же частичной закупорке ходов во время производства.

Все взятые вместе записи регистрирующего температуру аппарата дают ценный обзор того, как протекают процессы производства. На рис. 161 приведена диаграмма ленты самопишущего прибора на 6 мест измерения, установленного при ванной печи для листового стекла. Острых углов в линии температуры не наблюдается, так как двойные защитные оболочки термоэлементов ослабляют каждое колебание хода температуры. Записи характеризуют средние температуры отдельных мест печи. Диаграмма одновременно

позволяет проследить за выполнением предписанного времени перемены направления газа и воздуха: эти периоды „переводов“ вполне ясно отмечаются на ленте. Тут же нанесены и данные о конечной цели практических изме-

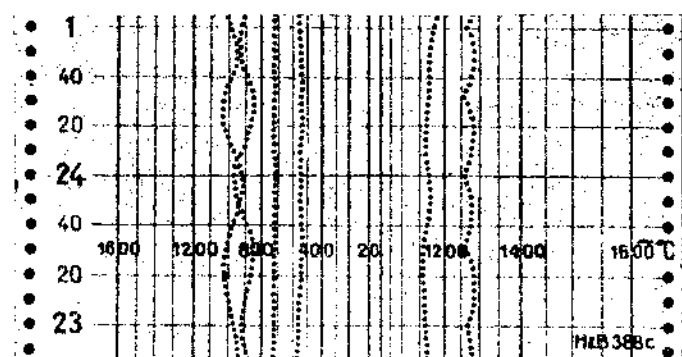


Рис. 161. Отрезок ленты самопишущего прибора от пирометра на 6 мест измерения.

Место измерения.

I. Газовый сборник.	IV. Рабочее отделение ванны.
II. Камера сгорания левого воздушного регенератора.	V. Камера сгорания правого воздушного регенератора.
III. Плавильное отделение ванны.	VI. Трубный ход.

техники измерения. Охлаждение стеклянной массы и переход ее от тягучежидкого состояния к твердому происходит очень быстро.

При литье зеркального стекла, при выдувании чаш для листового стекла, при вытягивании трубок и выдувании полых изделий каждый мастер заботится о поддержании стекла при необходимой для этих операций температуре (см. стр. 438) и, особенно, беспокоится о том, чтобы она не опускалась ниже определенного уровня, которое уже является опасным для прочности изделия. О величине этой температуры специалист судит по тому, как ведет себя стеклянная масса во время выработки.

Весьма важно, до передачи только что изготовленного предмета в отжиг, определить температуру его затвердевшей поверхностной корки. Но все такие вопросы относятся скорее к области физики, чем производственной технике ¹⁾.

d) Отжигательные и правильные печи. Отжиг стекла ²⁾, обычно, стремятся провести с такой скоростью, как это только позволяет „хороший отжиг“. Чтобы с наибольшим успехом устранить в стекле натяжения, требуется знание двух температур (см. стр. 334):

- 1) высшей, при которой натяжения практически моментально исчезают, но стекло не деформируется;
- 2) низшей, ниже которой ни в одном из встречающихся на практике случаев, даже при самом быстром охлаждении, не появляются новые, в дальнейшем не исчезающие, натяжения.

¹⁾ См. гл. I, затем обширный перечень литературы у Эккерта: О физических свойствах стекла. Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektrotechnik, XX том, выпуск 2/3, в выдержках также „Glastechn. Ber.“ том I, выпуск 6, стр. 129, 1924 г.

²⁾ См. также отдел „Отжиг“, гл. 3, стр. 326 и след.

рений: о той температуре в выработочном отделении (м. IV), при которой стекло приобретает необходимую для его выборки и разработки вязкость. В это время кривая показывает удовлетворительную равномерность.

c) Разделка и придание формы. Определение температуры раскаленной массы стекла во время ее разделки и при придании формы не представляет затруднений при современном состоянии

Если в лаборатории определена температура исчезновения натяжений ¹⁾, и найдена скорость отжига стекла, то тогда, при помощи опытов, легко установить правильный режим отжигательной печи.

Измерения температуры в самих отжигательных печах, в сущности, являются определениями среднего из температур стенок печи, находящихся там масс стекла, а также газа. Следовательно, при контроле хода отжигательных печей не приходится говорить об определении точной температуры отжига. Показания каждого установленного в этих печах измерительного прибора не точны из-за излучаемой поверхностью стенок и раскаленного стекла теплоты. В частях печи, где температура ниже 600° Ц, можно с успехом применять термометры сопротивления. Вместо термоэлемента, всегда измеряющего температуру отдельных маленьких участков, можно пользоваться натянутой в печи проволокой. Измеряя ее сопротивление, можно с достаточной точностью определить среднюю температуру печи.

II. Давление и разрежение (тяга).

Нет сомнения, что для производства наиболее важным является рассмотренное выше измерение температуры печи. Этого, однако, мало. Для полной характеристики производственных процессов еще необходимо знать существующие в разных частях печи давления и их соотношения. Эти данные являются важным, часто даже необходимым, вспомогательным средством при установлении и поддержании равномерного, наиболее благоприятного, режима производства, а также и для определения отклонений от него.

Измерение давления в печи преследует несколько целей. Могут быть определены:

- 1) абсолютная высота давления (полный градиент давления) по направлению движения газов (поступающих и отходящих) и воздуха;
- 2) ход изменения давления в отдельных местах для проверки его равномерности, или же ход давления при намеренном изменении режима;
- 3) сопротивление движению газов между двумя, отстоящими друг от друга местами измерений;
- 4) скорость и количество проходящих газов.

1. Основные положения. Общее понятие.

Единицы измерения.

В технике употребляются следующие единицы измерения давления, именно:

- а) для давлений, значительно превышающих давление атмосферы (например давления пара или гидрост. давления)—1 ат. (техническая атмосфера), т. е. давление 1 кг. на кв. см. или 10000 кг. на кв. метр.;
- б) для давлений, не сильно отличающихся от давлений атмосферы (барометрическая высота),—1 мм. ртутного столба, т. е. давление ртутного столба высотой в 1 мм;

¹⁾ Глава 3, стр. 334.

- с) для давлений, равных весьма малой части давлений атмосферы—1 мм. водяного столба, т. е. давление, уравновешенное столбом воды высотой в 1 мм.

Наблюдающиеся на стекольных заводах в генераторах, газо- и воздухопроводах, а также печах и дымовых трубах давления и их колебания настолько незначительны по сравнению с атмосферным, что, в большинстве случаев, они измеряются только в мм. вод. ст.

Между приведенными единицами измерения имеются следующие соотношения:

1 ат.=735,5 мм. рт. ст.=10000 мм. вод. ст.

1 мм. вод. ст.=1 кг/кв. метр.

1 мм. рт. ст.=13,6 мм. вод. ст.

Употреблявшаяся ранее „физическая атмосфера“ (атм.) соответствует давлению 760 мм. рт. ст.=1,033 ат.

Абсолютное давление. Давление выше и ниже атмосферного.

„Давлением“, как известно, называется сила, с которой действует заключенная в сосуде или трубке жидкость, или газообразное вещество, на единицу поверхности внутренних стенок сосуда или трубки. Приборы для измерения давления, за исключением барометра, не показывают т. назыв. „абсолютного давления“, т. е. всей силы на единицу поверхности, а только разницу

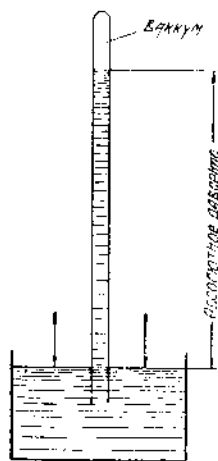


Рис. 162. Измерение абсолютного давления посредством чашечного барометра.

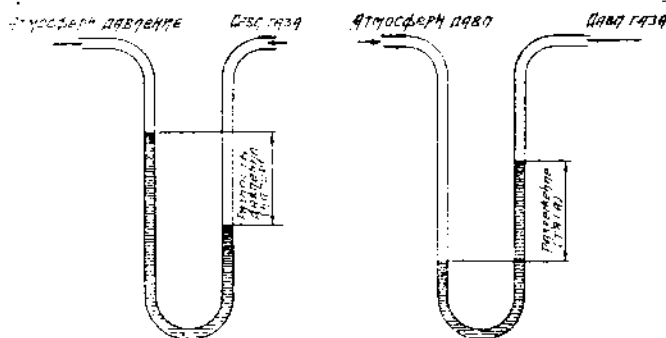


Рис. 163. Измерение повышения и понижения давления посредством U-образного манометра.

по отношению к давлению окружающего воздуха—„атмосферному давлению“. Говорят о повышенном давлении (сжатии), если последнее в исследуемом помещении больше атмосферного, и о пониженном (разрежении), когда оно меньше атмосферного.

Абсолютное давление возможно измерить в том случае, когда над измеряющим давление ртутным *) столбом находится безвоздушное пространство, что, как известно, имеет место в барометре (рис. 162).

*) В оригинале сказано ртутным или водяным. Ред. перев.

Для простых измерений небольших давлений (сверх атмосферы) и разрежений, часто употребляется изогнутая в виде буквы *U* стеклянная трубка (*U*-образный манометр). Один конец ее соединяется с измеряемым пространством, а другой остается открытым (рис. 163).

Разность высот столба жидкости в обоих коленах измеряет разность между атмосферным и определяемым давлением.

На практике под давлением всегда подразумевается соответствующий избыток давления, и, обычно, говорят о „давлении“ и „разрежении“.

Пример: В то время, как барометр показывает 758 мм. рт. ст., в воздухопроводной трубе генератора имеется давление (т. е. избыток давления) = 122,4 мм. вод. ст. или 122,4:13,6, т. е. 9 мм. рт. ст.

На основании этого, абсолютное давление будет равно;

$758 + 9 = 767$ мм. рт. ст., т. е. $767:735,5 = 1,043$ атм. = $1,043$ кг/см.².

Статическое давление и давление струи.

Существует весьма важная основная разница между „статическим давлением“, при котором не принимаются во внимание условия течения, и давлением струи. Последнее равно давлению, производимому движущейся с известной скоростью средой на плоскость, лежащую перпендикулярно направлению движения, т. е. на препятствие. Различие между давлением статическим и давлением струи ясно видно, например, на том случае, когда при весьма низком положении барометра (статическом давлении), давление струи атмосферных течений (ветра, бури) на препятствия (крыши домов, деревья и т. п.) часто достигает разрушительных размеров.

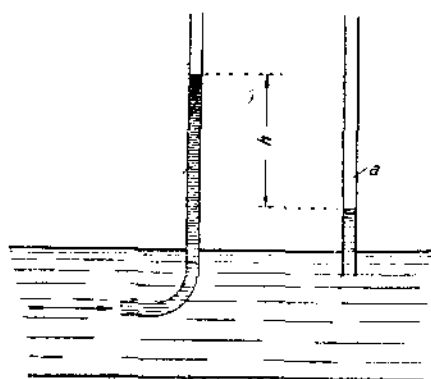


Рис. 164. Измерение статического давления и давления струи.

b — статическое давление + давление струи.
a — статическое давление.

При приключении измерительных аппаратов следует иметь в виду давление струи движущей среды. Погруженная в текущую жидкость трубка, конечная плоскость которой лежит параллельно направлению течения (рис. 164-а), дает статическое давление, или избыток давления. Если конечная плоскость перпендикулярна направлению (рис. 164-б), то сумма составляет из статического давления и давления струи. Разность высот обоих столбов жидкости *h* дает, поэтому, давление, зависящее от давления струи. Обычно, под давлением понимается „статическое давление“, или избыток давления, который, в большинстве случаев, измеряется

отдельно, как таковой. А потому приключение следует производить по способу *a*. Давление струи измеряют только для того, чтобы по разности со статическим давлением вывести заключение о скорости течения, а отсюда о количестве протекающего вещества (сравни измерения количеств, стр. 471 и далее).

Уменьшение давления с повышающейся высотой места.

В находящихся в покое газовых столбах абсолютное давление уменьшается по направлению вверх, соответственно уменьшению веса газообразного столба, лежащего над местом измерения. Известно, что на высоких горах или в высоких слоях атмосферы давление воздуха гораздо меньше, чем на уровне моря. Но даже при сравнительно незначительной разнице в высоте, какая имеется, например, между зольником и загрузочной площадкой генератора, или между основанием регенератора (камерой) и влетом в печь, или, немного большей, между основанием дымовой трубы и ее верхним отверстием, изменение давления играет важную роль, о чем указывается ниже при рассмотрении тяги. Поэтому, при точных измерениях, всегда должно быть указано, к какому уровню они относятся. Разность p статического давления в двух отстоящих друг от друга на высоту h метров точках находящегося в покое столба газа удельного веса γ кг/м³ может быть вычислена, как это понятно само собой, по формуле

$$p = \gamma \cdot h \text{ кг/м}^2 \text{ (мм. вод. ст.)}.$$

Например, между зольником и находящейся выше его на 4,5 м. загрузочной площадкой генератора, при удельном весе воздуха 1,2 кг/м³, имеется разница в давлении $4,5 \cdot 1,2 = 5,4$ мм. вод. ст.

Потеря давления вследствие сопротивления течению.

В движущейся среде наблюдаются изменения давления, обусловленные, кроме указанных, еще другими причинами. Каждое течение жидкой или газообразной среды обуславливается разностью давлений и, вообще говоря, совершается, само по себе, только от мест с более высоким давлением к местам с более низким (здесь не имеются в виду так называемые „сжатые истечения“ в форсунках и т. п.). Уменьшение давления в направлении течения обусловлено, прежде всего, сопротивлением, которое оказывает движению канал или труба. Это сопротивление вызывается трением о стенки канала, ударами и вихрями, образующимися при крутых изгибах, или вследствие внезапных изменений сечения; оно преодолевается превосходящей его силой, равной разности давлений. При больших сечениях кирпичных каналов для воздуха или газов (свежих и отработанных) потеря давления, вследствие трения, весьма мала. Напротив, прохождение газов через заполненный горючим веществом генератор связано с сравнительно значительной потерей давления: промежутки между отдельными кусками топлива образуют каналы с большими шероховатыми поверхностями, к тому же добавляются бесчисленные изменения направления и сечения этих каналов, через которые должны протекать воздух или газ. Отсюда понятно, почему в старых генераторах Сименса с естественной тягой нельзя держать слой топлива очень толстым, а само топливо применять в слишком мелком виде. Генераторы новейших конструкций работают с дутьем под давлением в 20—200 мм. водяного столба, и все почти это давление уходит на преодоление сопротивления слоя топлива. Насадки регенераторов и рекуператоров также представляют значительное сопротивление току газов; оно, иногда, доходит до 10 мм. водяного столба.

Потеря давления вследствие ускорения.

Уменьшение статического давления также происходит при увеличении скорости движения среды.

Если скорость газа удельного веса γ увеличивается с W_1 м/сек. до W_2 м/сек., то при подобном ускорении происходит падение давления:

$$h = \frac{\gamma}{2g} (W_2^2 - W_1^2) \text{ мм. вод. ст.}$$

Пример. Через канал протекает отработанный газ, имеющий удельный вес $\gamma = 0,7$ кг/м³ и скорость движения $W_1 = 3$ м/сек. Как велика потеря давления при проходе без трения через задвижку, оставляющую свободным половину сечения канала?

Скорость у заслонки при половинном сечении прохода должна равняться удвоенному W_1 , т. е. $W_2 = 6$ м/сек. Отсюда теоретическое падение давления при течении без трения.

$$h = \frac{0,7}{2 \cdot 9,81} \cdot (6^2 - 3^2) = 0,89 \text{ мм. вод. ст.}$$

Измерение падения давления при проходе через суженные сечения, величина которых известна (водослив, трубка Вентури) используется для вычисления скорости течения, а отсюда и количества протекающего вещества (сравни измерения количества стр. 471 и далее).

Фактическая разница статических давлений до задвижки и позади нее будет немного больше, так как трение и образование вихрей на краях отверстия, сквозь которое проникает газ, обуславливают добавочную потерю давления. Полная потеря давления называется сопротивлением задвижки.

Сила, заставляющая теплые столбы газа подниматься кверху.

Подобно тому, как тело, погруженное в жидкость большего удельного веса, выталкивается ею кверху, нагретый столб газа вытесняется кверху окружающим его холодным, следовательно, более тяжелым воздухом ¹⁾. Величина выталкивающей силы равна разнице в весе холодного воздуха и теплого столба газов одинаковых объемов; отнесенная к 1 кв. м. поперечного сечения столба газа, высоты H м, при уд. весе газа γ (кг/м³) и воздуха γ_2 (кг/м³) она составляет:

$$h = H(\gamma_2 - \gamma) \text{ кг/м}^2 \text{ (мм. ст. воды).}$$

Абсолютное статическое давление воздуха, который окружает теплый газовый столб, внизу больше, чем наверху, и, именно, на вес такого-же столба холодного воздуха. Абсолютное-же статическое давление теплого газа внизу тоже больше, чем наверху, но на меньшую величину, именно на вес более легкого столба нагретого газа. Следовательно, увеличение давления по мере перехода от верхних слоев газа к нижним снаружи сильнее, чем внутри; из-за этого у основания дымовой трубы уменьшение давления в газе (разре-

¹⁾ С. Diehmann, „Der basische Herdofenprozess“, 1920 г. Изд. J. Springer, Berlin стр. 5 и дал.

жение) больше, чем наверху, и именно на разницу в весе между двумя (нар. и внутр.) столбами, т. е. на величину выталкивающей силы (тяги). Но абсолютное давление, как уже отмечалось, внизу всегда больше, чем сверху.

На рис. 165 линия 1 изображает увеличение абсолютного давления внутри трубы, линия 2—увеличение абсолютного давления внешнего воздуха. Линия 1 изогнута, т. к. температура отходящего газа внизу выше, а потому увеличение давления внутри трубы внизу происходит медленнее, чем сверху.

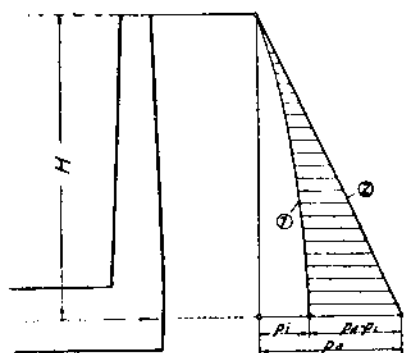


Рис. 165. Ход давления в дымовой трубе.

У основания трубы, внутри, давление всегда больше, чем сверху, на p_i ; снаружи — на p_a . Если внутри и снаружи у верхнего конца трубы имеется одинаковое давление, что, в большинстве случаев, имеет место в дымовых трубах, то у основания разность давлений будет $p_a - p_i$; она называется „статической силой тяги“.

Если на короткое время опустить трубный шибер, то столб отходящего газа можно рассматривать как бы находящимся в покое; тогда статическую силу тяги можно измерить U-образным манометром.

Пример. В трубе высотой в 35 метр. средняя температура газа (входа и выхода) равна 170° ; вес кубического метра отходящего газа составит, при этом предположении, $0,80 \text{ кг/м}^3$; температура внешнего воздуха $= 20^\circ$, а вес м^3 — $1,20 \text{ кгр}$. Отсюда статическая сила тяги.

$$35 (1,20 - 0,80) = 14 \text{ мм. вод. ст.}$$

Если же столб отходящего газа находится в движении, то для того, чтобы преодолеть сопротивление трения, а также сообщить ускорение отходящему газу, абсолютное статическое давление у основания трубы должно быть на соответственную величину больше, а сила тяги, следовательно, меньше, чем прежде.

В большинстве случаев высота трубы и температура отходящего газа настолько велики, что имеющаяся в распоряжении тяга сильнее, чем то необходимо для высасывания из печи отходящих газов. В данном случае, если только не приняты меры к должному регулированию тяги, разрежение распространяется до печи включительно, и, как следствие этого, тогда является нежелательное всасывание холодного воздуха через открытые рабочие окна или через трещины в стенках, что влечет за собой охлаждение печи.

Можно встретить, устройства, где из-за очень большой тяги, вся газовая сеть, вплоть до самого генератора, находится под вакуумом. В подобных случаях, полное использование тяги всегда имеет следствием образование в кирпичных каналах щелей, неплотности в запирающих приспособлениях, тогда как в противоположном случае, т. е. при избыточном давлении в газопроводах, трещины в стенках залепаются содержащейся в газе смолой. Просачивающийся через упомянутые неплотности и трещины воздух смеси-

вается с газом и сгорает там, где существует температура воспламенения (от 450° до 650° Ц.). Это явление, конечно, соответственно уменьшает теплопроизводительность газа.

Чтобы воспрепятствовать подобным явлениям, при входе в трубу устанавливается шибер, которым регулируют тягу. Отходящие газы задерживаются шибером, в случае слишком сильной тяги; абсолютное давление тогда становится больше, сила тяги меньше. Как раз в этом заключается удобство высокой дымовой трубы, так как при ней возможно регулирование тяги в широких пределах, в зависимости от условий производства и состояния погоды. При плавке сульфатных шихт, когда в отработанных газах заключается сернистый ангидрид, подобные высокие трубы представляют большое преимущество в санитарно-гигиеническом отношении.

Неустранимым недостатком является обратный случай, когда труба не в состоянии полностью убрать из печи отработанные газы: тогда в последней получается повышенное давление, которое, кроме неприятного выбрасывания пламени, вызывает также уменьшение притока газа и воздуха, а это, в свою очередь, связано с понижением работоспособности печи. Уменьшение силы тяги на действующем заводе может произойти еще от того, что, с течением времени, увеличиваются сопротивления протеканию газов в частях, расположенных между печью и трубой. Например, вследствие закупорки регенераторов проникшей в них шкварой или обратившейся в стекло пылью из шихты, или же, вследствие установки на пути отходящих газов парового котла (см. гл. 8), который, помимо всего прочего, вызывает охлаждение газов и тем способствует еще большему уменьшению давления. Во многих случаях, например, всегда при включении трубчатого парового котла, необходимо позаботиться об устройстве искусственного отсасывания газов, если невозможно соответствующее повышение трубы. Тяга ослабевает также, вследствие засасывания холодного воздуха через щели или неплотно-пригнанные части приспособлений, напр., через переводные устройства, трубные шиберы и т. п. Полученное, таким образом, охлаждение отходящих газов не только влечет за собой уменьшение силы тяги, но еще увеличивает (на объем всосавшегося со стороны холодного воздуха) количество отходящего газа.

Недостаток от слишком малой тяги в трубе, в случае печи с регенераторами Сименса, заключается еще в том, что при переводе направления газа и воздуха задержка в поступлении их в печь, как равно замедление в вытяжке отработанных газов, растет соответственно уменьшению тяги.

Так как это явление, даже при нормальных условиях, нарушает желательную равномерность в работе печи, то оно, вообще, должно протекать возможно быстрее, а для этого требуется сильная тяга ¹⁾.

Общих простых указаний относительно величины требующейся силы тяги на стекольных заводах нет. Она зависит от конструкции и размеров

¹⁾ F. Mayer, Die Wärmetechnik des Siemens-Martin-Ofens Изд. W. Knapp, Halle, 1909 г. стр. 32 и далее.

печи ¹⁾, величины и состояния каналов и камер, способа производства и нагрузки печи. Самое подходящее давление у основания дымовой трубы, внутри—это между 10 и 30 мм. вод. ст. ²⁾).

Давление в генераторе и в газовых регенераторах.

В устройствах, работающих с естественной тягой, как то, в большинстве случаев, бывает при еще часто встречающихся на стекольных заводах старых генераторах Сименса без дутья, тяга вызывается так же, как и в дымовой трубе, разницей в весе между столбами одинаковой высоты теплого газа и холодного воздуха; эта тяга засасывает необходимый для производства газа воздух и полученный газ подает дальше из генератора по каналам в печь. Полная сила тяги складывается из подъемной силы в шахте генератора, тоже в вертикальной части газовой камеры, без подъемной силы между основанием регенератора и вылетом из генератора ³⁾).

Весьма распространено ошибочное мнение, что приток воздуха к генератору и подача газа в печь происходит под действием тяги в дымовой трубе. Но, само собой, понятно, что размер тяги в дымовой трубе может, конечно, также влиять на количество засасываемого воздуха, так как от нее зависит давление внутри печи, которое может облегчить или препятствовать продвижению газов из генератора.

Соотношения давлений в печах при естественной тяге.

При правильно установленной тяге в дымовой трубе, т. е. когда давление внутри печи $= \pm 0$, в газовой камере, вследствие существующей там внутренней тяги, наблюдается некоторое разрежение, которое, в большинстве случаев, распространяется до газового векселя. Оно достигает своей наибольшей величины в 2—7 мм. вод. ст. у основания камеры и соответствует подъемной силе горячего газа, уменьшенной на величину встречаемого газом сопротивления при прохождении через камеру. В газопроводах между генератором и переводным клапаном почти всегда существует повышенное давление, которое достигает своего максимума у выводного отверстия генератора, где оно часто бывает равно 1—4 мм. вод. ст. Внутри генератора давление постепенно понижается сверху вниз и, наконец, переходит в разрежение. Под самыми колосниками давление равно нескольким мм. вод. ст. и выражается совокупностью всей подъемной силы, уменьшенной на величину потери давления, вследствие ускорения протекания воздуха и газа, а также, вследствие сопротивления, которое встречают последние при прохождении через слой топлива, в газовых каналах, пере-

¹⁾ В. Ф. Грум-Гржимайло, Журнал русского Metallургического Общества, Москва, в выдержках в „Stahl u. Eisen“ 1913 г. стр. 860/64 и 939/43. Основы правильного проектирования печей.

²⁾ Fr. Seufert, Verbrennungslehre und Feuerungstechnik. Изд. Jul. Springer, Berlin 1923 г. стр. 96 и далее.

³⁾ Отсюда газ идет вниз, т. е. в обратном по отношению к тяге направлении. Ред. перев.

водных устройствах и регенераторах. В соединенных с трубой регенераторах, через которые проходят отработанные газы, давление на несколько мм. вод. ст. меньше, чем в камерах, через которые проходят в печь воздух и газ. Во всяком месте между горелкой и газовым векселем наблюдаются, вследствие перемены направления пламени, периодические колебания давления; записывая их с помощью измерительного прибора дает возможность контролировать моменты переводов и продолжительность времени между ними.

У основания регенераторов, через которые уходят отработанные газы, разрежение, в большинстве случаев, равно 6—12 мм. вод. ст.; в отводящих каналах абсолютное давление постепенно уменьшается, соответственно встречаемому протекающими газами сопротивлению, а при проходе через шиберы это уменьшение происходит скачкообразно. Соответственно уменьшению давления возрастает измеряемая сила тяги, достигая своего максимума (от 10 до 25 мм. вод. ст.), сейчас же за шибером у основания трубы. Далее тяга постепенно уменьшается и у верхнего сечения она близка к давлению окружающей атмосферы.

У верхнего сечения трубы давление приблизительно равно атмосферному.

Давление в печных устройствах, где воздух подводится при помощи дутья.

Для газогенераторов, работающих с высоким слоем топлива или с мелкозернистым горючим, а равно в случаях, когда подвергаются газификации огромные количества топлива, естественная тяга недостаточна. В этих случаях воздух подается под известным давлением при помощи вентилятора или пароструйного аппарата. Это давление должно возрастать пропорционально квадрату количества загруженного топлива. С увеличением последнего повышается количество необходимого для газообразования воздуха, а пропорционально этому и скорость его прохождения. Эта скорость (см. стр. 472) изменяется пропорционально квадратному корню из величины давления.

Следовательно, при двойном количестве топлива требуется для дутья, приблизительно, четырехкратное давление, при тройной—девятикратное. Как уже ранее указано, газогенераторы с дутьем при стекольных печах работают с давлением, приблизительно, до 200 мм. вод. ст.

Почти все статическое давление вдуваемого воздуха уходит на преодоление сопротивления столба топлива в генераторе, так что при выходе из последнего газ обладает сравнительно незначительным давлением, редко больше 15 мм. вод. ст., в большинстве же случаев только 5—10 мм. В газопроводах, большей частью вблизи переводного барабана, наступает разрежение. В дальнейшем ход давления совершается точно так же, как при естественной тяге¹⁾.

¹⁾ Ed. Maurer и R. Schrödter. Ueber den Einfluss des Höhenunterschiedes zwischen Generatoren und Öfen im Martinbetriebe. Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm Inst. für Eisenforschung zu Düsseldorf, т. III, вып. 1, 1921 г. Изд. О-ва „Stahleisen“.

Тяга в воздушной камере.

В то время, как на более новых заводах движение газа, в большинстве случаев, происходит как под действием подъемной силы самого газового столба, так и дутья (о чем уже было сказано), подача вторичного воздуха для горения газа в печи совершается почти исключительно при помощи существующей в регенераторе силы тяги нагретого столба воздуха. Следовательно, в данном случае, при нормальной работе печи, воздух движется отнюдь, не благодаря влиянию дымовой трубы; здесь еще больше, чем то имеет место для газа, на количество поступающего в печь воздуха влияет устанавливающееся в ней и зависящее от трубной тяги давление. Сила подъема воздуха зависит от высоты камеры, от сопротивления насадки, горелки и влета, а также и от температуры воздуха в регенераторе. Если в печи имеется лишь незначительное давление, и, следовательно, дымовая труба, хорошо убирает продукты горения, то подъемная сила воздушного столба, в большинстве случаев, достаточна для того, чтобы воздух двигался в печь. В противном случае необходима установка дутья через переводные устройства; дутье требуется также, если, благодаря недостаточности размеров сечения канала или из-за закупорки камеры повышается сопротивление. Какая, именно, из причин препятствует правильному притоку в печь воздуха, можно установить путем измерения давления.

2. Приборы служащие для измерения давления.

а) Пружинный манометр (металлический манометр). Для определения давлений, измеряющихся атмосферами, как напр., в паропроводах, применяются всем известные пружинные манометры, трубчатые или с пластинкой. Мы их описывать здесь не станем.

Работа мембранных измерителей давления основана на движении очень тонкой пластинки (мембраны) из твердого металла, которая выгибается более или менее сильно под действием измеряемого давления¹⁾.

б) Манометры с жидкостями. Самый простой манометр представляет из себя стеклянную, изогнутую в виде буквы *U* трубку, наполненную, приблизительно до половины, водой. Последнюю рекомендуется окрашивать в красный цвет небольшим количеством возина. Одно колено остается открытым, другое, посредством трубки (напр. резиновой) соединено с исследуемым объемом (рис. 163). Шкала с нанесенными миллиметровыми делениями позволяет, по разности уровня водяного столба в обоих коленах, определить избыток или недостаток давления, по отношению к атмосферному. Вместо разности по отношению к атмосфере можно, конечно, измерять также и разность давлений двух различных мест установки, например до и после трубной за-

¹⁾ Сравни. Mitteilungen, № 38 „Druckmessgeräte“, изданные Wärmestelle Düsseldorf, 1922 г.

²⁾ Membrandruckmesser und -druckschreiber. Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1920 г. № 52, nach Mitteilungen des Gasinstituts Karlsruhe.

движки, соединив оба колена с соответствующими местами¹⁾. Подобное устройство имеется в манометрах, рассматриваемых ниже, под рубр. с.)

с) Приборы, измеряющие разность давлений, тягомеры. Целесообразно укреплять трубку на доске, снабженной подставкой, так что прибор можно устанавливать вертикально, или же доску с трубкой подвесить. Удобнее сделать трубку или шкалу передвижной; в таком случае нижний мениск должен при определении приводиться в совпадение с нулевой чертой шкалы. При помощи подобного универсального прибора возможно определить всякие давления и разрежения, встречающиеся на стекольных заводах при нормальной их работе. Поэтому, такой прибор должен иметься в каждом предприятии.

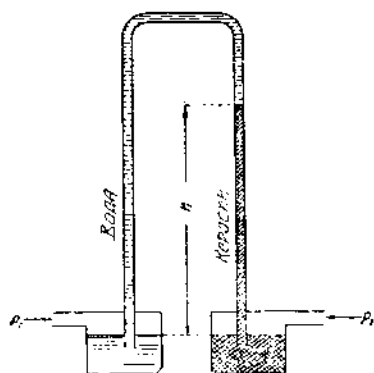


Рис 166. Дифференциальный манометр с применением двух различных жидкостей.

При измерении давления газов, содержащих очень много смолы, вместо воды применяется керосин, который растворяет смолу и тем предохраняет прибор от загрязнения. В данном случае или выверяют шкалу с помощью водяного манометра, или же отсчеты (в мм.) по керосиновому манометру умножают на величину удельного веса керосина (0,79—0,82 гр. см.³), чтобы получить давление в мм. водяного столба.

В манометрах с жидкостями можно достичь увеличения чувствительности, например, тем, что манометр наполняется двумя несмешивающимися друг с другом жидкостями, мало отличающимися по своему удельному весу, как например, водой с удельным весом = 1000 кг/м³ и керосином с удельным весом = 800 кг/м³ (рис. 166).

Давление p_1 настолько больше давления p_2 , насколько столб высотой h мм. с удельным весом γ_1 , тяжелее столба равной ему высоты с удельным весом γ_2 :

$$\begin{aligned} \text{при} \quad p_1 - p_2 &= h \cdot (\gamma_1 - \gamma_2) \\ p_1 - p_2 &= 1 \text{ мм. воды.} \\ h &= \frac{p_1 - p_2}{\gamma_1 - \gamma_2} = \frac{1}{1000 - 800} = 0,005 \text{ м.} = 5 \text{ мм.} \end{aligned}$$

Следовательно, шкала будет в пять раз крупнее, чем в обыкновенном манометре. Существуют различные конструкции подобных приборов; они, обычно, страдают тем недостатком, что часто бывает очень трудно уловить границу, разделяющую обе жидкости.

Самым употребительным способом достижения большой точности жидкостных манометров является наклонное положение измерительной трубки и шкалы (рис. 167).

Перемещение уровня жидкости, измеренное (длина l) по шкале, во много раз больше, чем разность уровней, измеренная по вертикали h и определяющая

¹⁾ P. Verbeek. Ueber die Messung des Ueber- und Unterdruckes und der Geschwindigkeiten von Gasen u. s. f. Chem. Zeitg. 1913 г. 1338 и 1361.

избыток давления $p_1 - p_2$. Установление точки нуля должно производиться с помощью уровня.

Такие приборы выпущены в продажу под названием „микроманометров“, например, фирмами Р. Ф у е с (R. Fuess) Берлин, Штеглиц; Георг Розенмюллер (Georg Rosenmüller), Дрезден; П. Шульце (Paul Schultze) Берлин-Шарлоттенбург и мн. друг. (рис. 168). Известен также дифференциальный манометр Рекнагеля (Recknagel).

Кроме определения разности давления по отношению к внешнему воздуху, микроманометры служат также, главным образом, для измерения малой скорости по разности в давлении впереди и позади суженной части канала (сравн. измерения количеств стр. 470 и далее).

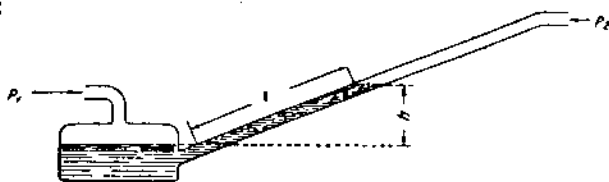


Рис 167. Измеритель разности давления с наклонно лежащей измерительной трубкой.

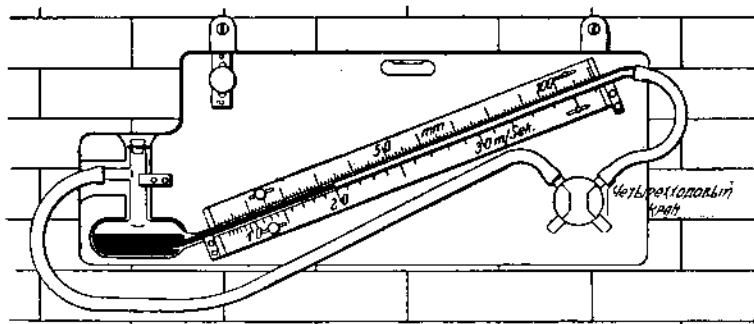


Рис. 168. Жидкостный микроманометр с наклонным коленом.

Регистрирующие манометры.

В тех случаях, когда измеряющие давления приборы должны служить не только для отдельных спорадических испытаний, но и для текущего постоянного контроля производства, применяются приборы, непрерывно и автоматически записывающие полученные данные. На стекольных заводах больше других распространены аппараты, основанные на принципе водолазного колокола.

„Гидроаппарат“ (рис. 169) в главных своих частях состоит из наполненного на $\frac{3}{4}$ жидкостью сосуда и соединенного с полым поплавком и погруженного в жидкость колокола. Для того, чтобы колокол мог двигаться вверх и вниз без трения, к нему приделаны поршневые направляющие. Замкнутое колоколом пространство сообщается посредством тонкой трубки с тем объемом, давление в котором требуется измерить; очевидно, что давление в измеряемом объеме и под колоколом одинаково. Начальное положение колокола устанавливается различно, в зависимости от того, нужно ли мерить повышенное давление или разрежение. Его положение отмечается на „диаграмной“ бумажной ленте, намотанной на барабан, который помещен в верхней части прибора.

Отметки делаются пером, непосредственно прикрепленным к колоколу при помощи стерженка. Барабан вращается часовым механизмом. Пределы, в которых возможны измерения, могут быть приноровлены к существующим условиям путем соответствующей конструкции колокола. Например, в то время, как для регистрации давления подаваемого под генераторы с искусственной тягой воздуха необходимы пределы измерения от 0 до 100 или 200 мм. вод. ст., аппарат, установленный между газовым вентилем и печью для контроля работы переводных устройств, должен измерять давления приблизительно от -15 до $+15$ мм. водяного столба. Для измерения тяги в дымовой трубе потребные пределы измерения лежат между 0 и 30 мм. вод. ст.¹⁾.



Рис. 169. Вид гидро-аппарата.

Измеритель давления „Дебро“ (Debro) построен также на принципе водолазного колокола (рис. 170). Двигающийся в масле, почти без трения, поплавков устанавливается в нулевом положении соответственно измеряемому давлению газа. Его положение отмечается пером на диаграмме или стрелкой на шкале. Отсутствие какой-бы то ни было рычажной передачи способствует так же, как и в гидроаппарате, надежности показаний и при малых колебаниях давления.

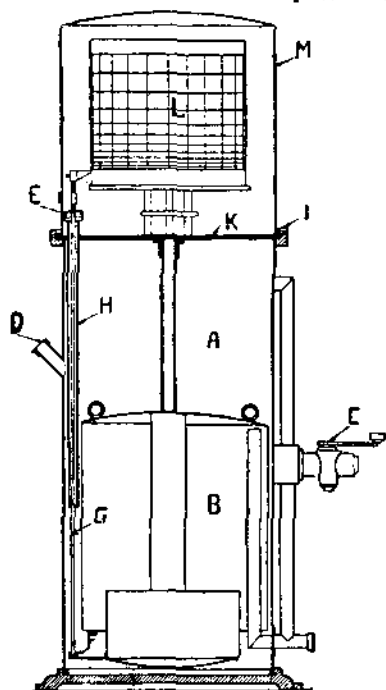


Рис. 170. Разрез измерителя давления сист. „Дебро“.

Объяснение чертежа.

- А—сосуд, наполненный жидкостью;
- В—поплавок;
- С—двухходовой кран;
- Д—приспособл. для наполнения;
- Е—направляющие ролики;
- Ф—направляющий рычаг;
- Г—пишущий стержень;
- Н—направляющая трубка;
- И—насадка;
- К—крышка;
- Л—барабан;
- М—защитный колпак.

Приключение регистрирующих манометров. Если сам манометр представляет главную часть измерительной установки, то в этом случае следует обратить особое внимание как на выбор места измерения, так и расположение прибора в газо- или воздухопроводе, а равно и на трубку, соединяющую место измерения с аппаратом. При неудачном приключении заборной трубки, последняя часто засоряется смолой, сажей и пылью. Это очень сильно влияет на показания измерителя. Во всяком случае, во время работы аппарата следует часто проверять исправность его действия, определяя возможно чаще положение точки 0. Для устранения засорения удобен изображенный на

¹⁾ Смотр. каталог завода приборов „Hydro“ („Hydro-Apparatebauanstalt“) с подробными руководствами и указанием литературы.

рисунке 171 способ установки заборной трубки. Давление газа передается по возможно широкой трубке, вертикально опущенной в газопровод. В верхнюю расширенную головку ввинчена трубка внутр. диам., по меньшей мере, в $1\frac{1}{2}$ " , идущая к измерителю давления. Скорость газа в головке, при существующих колебаниях давления, так незначительна, что едва ли могут быть увлечены в соединения аппарата пыль и сажа. Для облегчения периодической очистки, в головке предусмотрены две пробки.

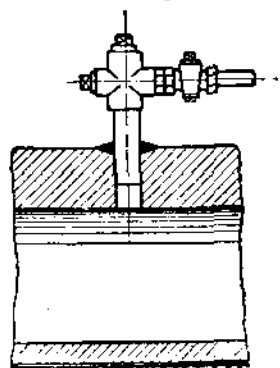


Рис. 171. Приключение измерителя давления к газовому каналу.

Кривые записи регистрирующих манометров.

Для контроля хода производства важна непрерывная запись давления и притом, особенно, в следующих трех местах:

- 1) В газовом сборнике или отводящем из генератора канале;
- 2) в газопроводе между векселем и регенераторами;
- 3) в трубном канале.

1) От давления в сборнике зависит количество притекающего к печи газа, и, вместе с тем, количество тепла. Все колебания давления газа, вследствие, например, загрузки топлива, удаления из генераторов шлаков, изменения притока воздуха и пара и т. д. вызывают соответствующие колебания в давлении газа (рис. 172).

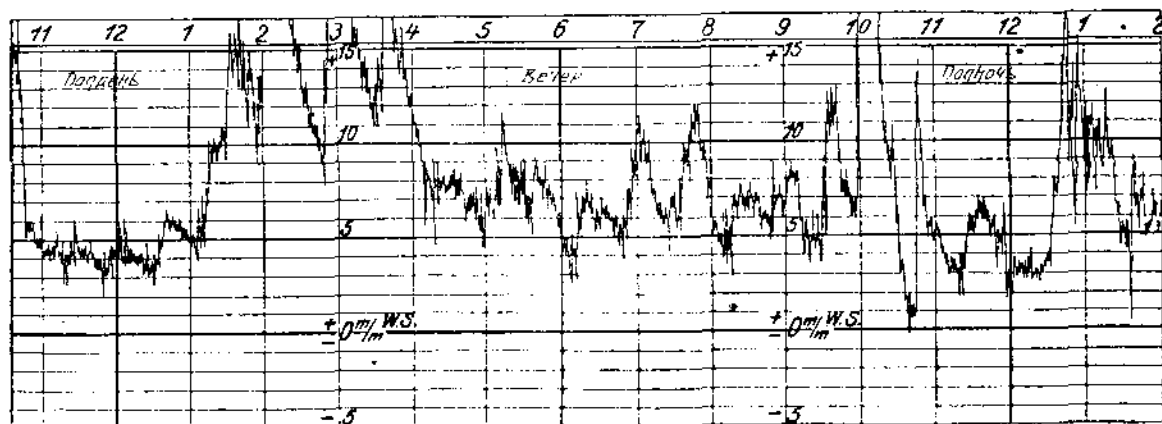


Рис. 172. Ход давления газа в сборнике без регулирования.

Такой неправильный, знакомый на большинстве стекольных заводов, вид кривой, указывает наблюдающему персоналу на недостаточное временами обслуживание генераторов.

При работе со старыми генераторами Сименса с естественной тягой, благодаря тому, что они, вследствие своего положения, легко подвержены действию ветров и капризам погоды, обслуживающий персонал бессилен

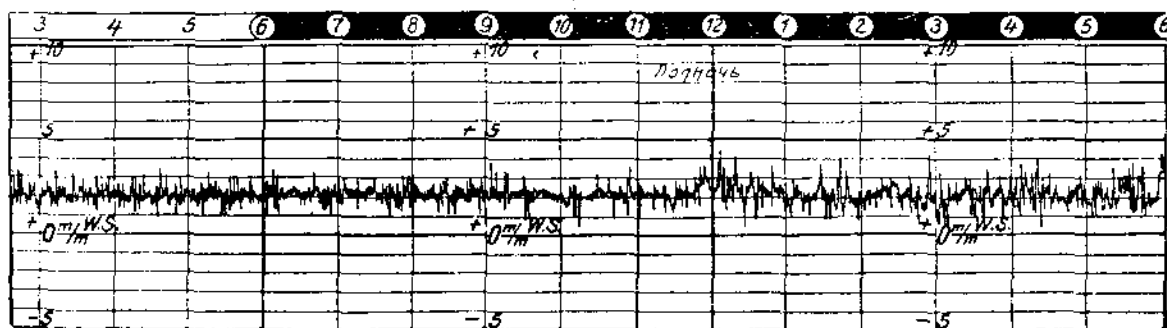


Рис. 173. Ход давления газа в подводящем канале при регулировании.

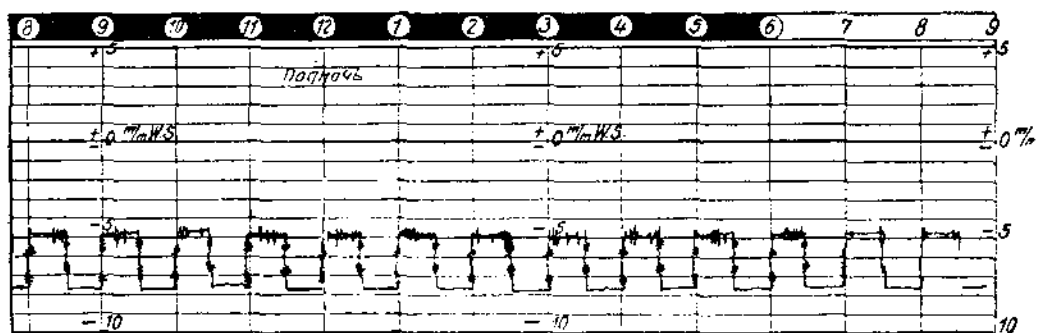


Рис. 174. Давление свежего (или отходящего) газа, в зависимости от положения переводного барабана.

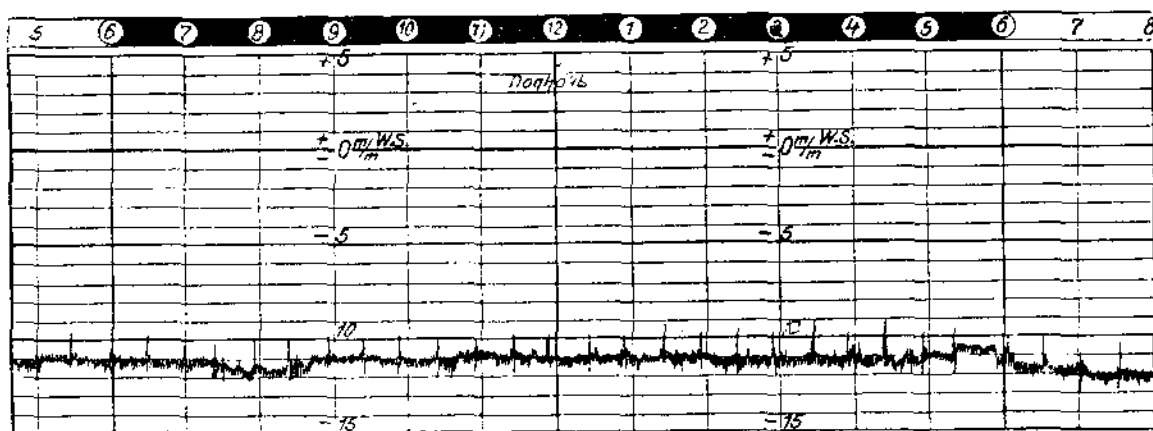


Рис. 175. Кривая давления в трубном канале.

бороться с такими колебаниями давления. Напротив, при газогенераторах с дутьем удается в притоке газа поддерживать равномерность (см. рис. 173).

2) Разрежение между переводным устройством и регенератором изменяется, в зависимости от того, течет ли через соединяющий их канал в камеру свежий газ или же, если канал переключен на соединение с трубой, продукты горения. Каждая перемена направления газа производит почти мгновенное изменение давления на несколько миллиметров водяного столба. Снятая при помощи измерителя запись давлений указывает, поэтому, также на время переводов и продолжительность отдельных периодов между ними (см. рис. 174).

3) Необходимо постоянно иметь наблюдение за величиной давления в трубном ходе, или у основания самой дымовой трубы. На диаграмме отмечаются также неправильности работы печей вследствие закупорки, засорения шиберов, а также время изменения направления газа (см. рис. 175).

Регуляторы давления газа.

Как уже показано на рис. 172, давление в идущих к печам газопроводах всегда колеблется очень сильно. Постоянно меняющееся сопротивление току воздуха в газогенераторах, вследствие ли различной величины кусков топлива, вследствие ли шлакования, или вследствие неудачного обслуживания и т. п., вызывает соответствующее колебание и в притоке газа. Само собой разумеется, что при таких обстоятельствах питание печи непостоянно, и, потому, ее работа не может отличаться равномерностью. Этот недостаток, однако, можно устранить, если в подводящих каналах устроить чувствительное и быстрое регулирование давления газа. Такое регулирование может производиться от руки, но тогда оно всегда грубо, несовершенно и зависит от ловкости и надежности обслуживающего персонала (см. рис. 173). В виду этого, для данной цели всегда применяют автоматические регуляторы¹⁾, которые начинают самостоятельно и быстро действовать при наступлении малейшего изменения в давлении. Работе регуляторов нередко препятствует столь часто встречающаяся на стекольных заводах прямоугольная форма сечения каналов, а также, примесь к газу пыли и смолы. В этом отношении вопрос блестяще был разрешен регулированием давления уже в сборнике, к которому примыкают все газогенераторы, или же в соединяющих последние со сборником каналах; в последнем случае при помощи регулирования подводимого для дутья воздуха. „Трубчатый“ регулятор заводов Акц. Общ. Askania заводов Бамберга, Берлин-Фриденау (см. рис. 176) позволяет настолько точно регулировать давление, что максимальное колебание, обычно, не превышает $\frac{1}{10}$ мм. водяного столба.

Регулятор „Arca“ акц. о-ва „Arca“ в Берлине, предназначен специально для точного регулирования самых незначительных давлений любого газа. На рис. 177 дано схематическое изображение регулирующей установки на газовом

¹⁾ Klopfer. Regelung von Feuerungen. Zeitschr. Die Wärme, Berlin, 1925 г., № 34, стр. 433.

заводе, на котором необходимо было поддерживать высоту давления газа в печных камерах в 1 мм. вод. ст. Он работает с необыкновенной точностью

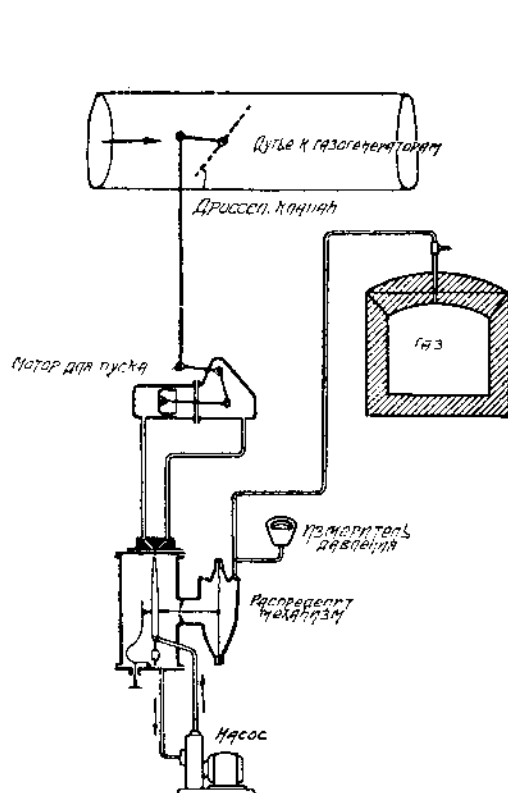


Рис. 176. „Трубчатый“ регулятор заводов Акц. О-ва „Askania“.

и дает экономию в рабочей силе, необходимой при ручном способе.

Испытанные на деле очень хорошие газо-регуляторы выпускают также фирмы Иос. Гейнц Рейнике, Бохум и Всеобщ. Газов. Компан. Берлин-Галензее. На стекольном заводе еще нет большого опыта в деле применения газо-регулирующих установок для неочищенного генераторного газа.

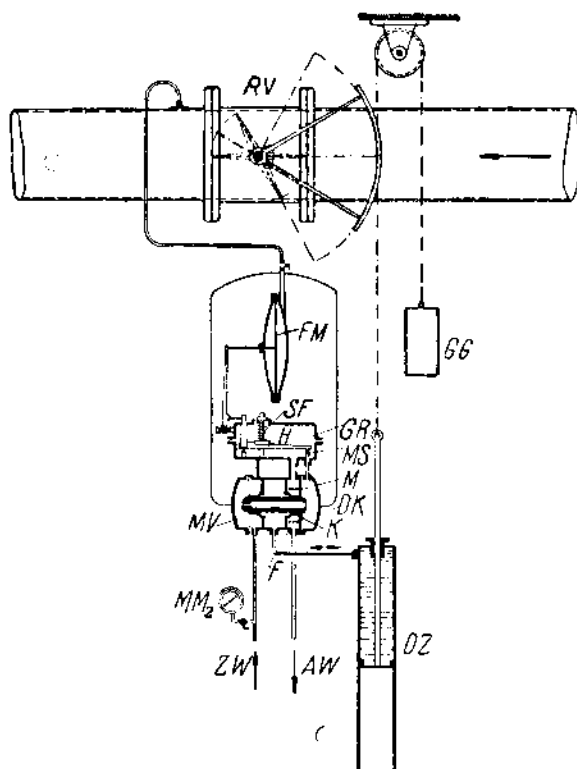


Рис. 177. Схема регулятора „Arca“.

- MV—мембранный вентиль;
- DZ—пневматический цилиндр;
- GG—противовес;
- RV—редукционный клапан;
- GL—газопровод;
- SF—пружина для установки;
- FM—чувствительная мембрана;
- K—поршневый шибер;
- DK—пневматическая камера;
- M—мембрана; GR—реле;
- ZW—подводка воды;
- MM₂—манометр для воды;
- AW—отвод воды; H—рычаг;
- RT—доска для реле;
- F—пружина. ME—мундштук.

Определение скорости и количества протекающих газов.

На большинстве стекольных заводов не имеют никакого понятия о том, какое количество воздуха и пара расходуется на газообразование, сколько добывается газа, в каких количествах подводятся к печам как газ, так и воздух, и как они распределяются по различным местам потребления.

Для текущего контроля производства определение количества проходящих газов не играет такой важной роли, как измерение температуры, определение давления газа или, наконец, его анализ. Но все же, оно необходимо для составления тепловых балансов, которые должны выяснить, как велико количество тепла, поступающего в отдельные части печного устройства и как это количество распределяется между полезно использованной и потерянной теплотой.

Определение количества протекающего газа при помощи расчета. Названное определение можно, отчасти, произвести непосредственно, а путем вычисления. Например, может быть вычислено количество производимого в генераторах газа, а также количество потребного для газообразования воздуха, если известны вес загруженного топлива и его состав, анализ газа, потеря углерода в золе и дыме. Равным образом, вычисляется количество идущих на газообразование пара и воздуха. Если весь газ подводится в одну печь, то, на основании анализа продуктов горения, можно вычислить как количество воздуха, израсходованного на сжигание газа, так и количество отходящего газа. Эти расчеты довольно сложны, причем точность их страдает от того, что они ведутся на основании целого ряда различных измерений, ошибки коих могут случайно суммироваться.

Следует, к сожалению, констатировать, что до сих пор еще не найдено другого технически применимого в производстве способа для определения количества газа, протекающего с сравнительно небольшой скоростью по кирпичным, с большим прямоугольным сечением, каналам. Такого характера каналы (для газа, воздуха, дыма и т. д.) встречаются на подавляющем большинстве стекольных заводов, и, потому, там, главным образом, приходится, к сожалению, прибегать к расчетам, несмотря на недостатки этого способа ¹⁾.

Но даже расчетный способ невозможен, когда дело идет о распределении полученного в генераторе газа по различным печам (например, плавильным, правильным, отжигательным и т. п.). Расход тепла на вспомогательные печи может быть определен только там, где для их питания имеется особая газогенераторная установка. Но, в таком случае, результат будет только приближителен, вследствие приведенных недостатков расчетного метода.

В то же время, с помощью простым образом выполненных измерений давления, возможно определить скорость и количество проходящих по трубам газов. Под последними имеется в виду, главным образом, воздух и пар для генераторов, в отдельных же случаях также газы: генераторный и отработанный.

Для этой цели употребляются или „мерные трубки“, или „мерные заслонки“; для определения количества пара употребляются особые приборы, так называемые паромеры.

Обыкновенная „мерная трубка“ (Stauroher).

Измерение скорости течения с помощью „мерной трубки“ основано на измерении динамического давления (см. стр. 456).

В самом простом виде прибор состоит из изогнутой под прямым углом стеклянной или металлической трубки d , открытый конец которой обращен против течения и препятствует свободному движению струи газа (здесь ско-

¹⁾ L. Litinsky. Messung grosser Gasmengen. Leipzig 1922 г. Изд. Otto Spamer.

рость соответствующей сечению трубки струи уничтожается); плоскость отверстия второй прямой трубки S установлена параллельно течению. Обе трубки соединены при помощи резиновых трубок с 2-мя коленами U -образного манометра, наполненного водой. В таком случае в манометре проявляется динамическое давление в виде разности h уровней воды в обоих коленях (см. рис. 178).

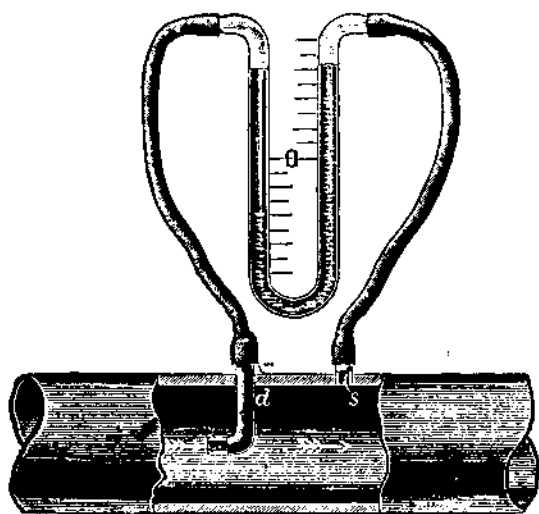


Рис. 178. Приспособление для измерения динамического давления.

γ —удельный вес проходящего газа в кг/м^3 при температуре и давлении на месте измерения.

Пример: В определенной точке сечения воздухопровода измеренное динамическое давление равно 3,5 мм. водяного столба; температура в этом месте 40° ; абсолютн. статическое давление 767 мм. ртутного столба (сравни. пример в отделе „Измерения давления“).

Как велика скорость течения?

Удельный вес воздуха равен $1,293 \text{ кг/м}^3$ при 0° и 760 мм. рт. ст.; отсюда при данных примера

$$\gamma = 1,293 \cdot \frac{767}{760} \cdot \frac{273}{273 + 40} = 1,14 \text{ кг/м}^3,$$

а скорость

$$W = \sqrt{2 \cdot 9,81 \cdot \frac{3,5}{1,14}} = 7,76 \text{ м/сек.}$$

Приборы показывают динамическое давление только в определенной точке сечения струи, но скорость не распределяется равномерно по всему сечению: посредине она больше, чем у краев, а потому, для определения средней скорости, должно быть предпринято большое число измерений в различных точках сечения ¹⁾.

Вычисление количества проходящего газа; приведение к нормальным условиям. При средней скорости W м/сек., сечении $F \text{ м}^2$, объем проходящего газа равен $V = F \cdot W$ в $\text{м}^3/\text{сек.}$ Это соотношение верно только для физического состояния, которое протекающий газ имеет в измеряемом сечении. Но, чтобы вычислить вес протекаю-

Вычисление скорости течения. Из полученных при помощи вышеописанного прибора показаний может быть вычислена скорость течения в соответствующих местах сечения канала, по следующей формуле

$$W = \sqrt{2g \frac{h}{\gamma}}, \text{ где}$$

W —искомая скорость в м/сек.;
 g —9,81 м/сек.², т. е. ускорение силы тяжести;

h —динамическое давление в мм. водяного столба;

¹⁾ O. Krell jr., Ueber Messung von dynamischem und statischem Druck bewegter Luft. Изд. R. Oldenburg. München, 1904 г.

щего газа, еще должны быть измерены в этом месте давление и температура. В большинстве случаев вычисляют не вес, а объем, приводя его к температуре 0° и давлению 760 мм. ртутного столба. Это приведение к нормальному состоянию производится следующим образом:

Пусть:

p — абсолютное статическое давление в мм. ртутного столба

t — температура в градусах Цельсия,

тогда перечисленный объем газа будет

$$V_0 = V \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{273+t} \text{ м}^3/\text{сек. (при } 0^\circ \text{ и 760 мм. ртутного столба).}$$

Пример: Средняя скорость воздуха в канале с внутренним диаметром в 300 мм. равна 7,8 м/сек., температура воздуха 40° , абсолютное статическое давление 767 мм. рт. ст. Как велико количество проходящего газа?

Площадь сечения трубы равна

$$F = \frac{d^2 \pi}{4} \cdot 0,300^2 = 0,0707 \text{ м}^2;$$

отсюда $V = 0,0707 \cdot 7,8 = 0,552 \text{ м}^3/\text{сек.}$ (отнесен к 40° и 767 мм. ртутного столба). Объем газа, приведенный к нормальным условиям равен:

$$V_0 = 0,552 \cdot \frac{767}{760} \cdot \frac{273}{273+40} = 0,486 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Недостатки простой мерной трубки. Скорость, вычисленная по данной формуле на основании измерений при помощи описанных приборов, самых простых конструкций, более или менее отклоняется от действительной скорости. Ошибки происходят, главным образом, от того, что у лежащего параллельно направлению течения отверстия трубки образуются вихри, влияющие на установление статического давления. Поэтому, были сконструированы усовершенствованные приборы, из коих на практике оказались наиболее пригодными конструкции Прандтля (Prandtl) фирмы Георг Розенмюллер (Дрезден) и Браббэ (Grabbé) фирмы Р. Фуес Берлин-Штеглиц (см. рис. 179). Обращенная против течения головка мерной трубки, во избежание вихрей, сделана таким образом, что, по возможности, представляет самое незначительное сопротивление течению. Через просверленное по оси прибора отверстие передается как статическое, так и динамическое давление, иначе говоря полное давление. Передача статического давления происходит при помощи узких прорезов в оболочке прибора, расположенных параллельно направлению движения. Прорезы находятся настолько далеко от головки, что вихри не могут помешать измерению. От места измерения 2 трубки ведут через лежащее под прямым углом колено к другим двум трубкам, кончающимся патрубками. Последние соединяются при помощи резиновых трубок с U-образным манометром, показывающим динамическое давление.

Чтобы точнее измерить незначительные динамические давления, подобные приборы приключаются не к обыкновенному манометру, а к микроманометру (см. стр. 465). Рис. 180 изображает схему приключения трубки Прандтля к трубопроводу и соединения ее с микроманометром с наклонной трубкой.

Измерения с помощью приборов, основанных на сопротивлении течению струи. Точность измерений сильно страдает, вследствие нарушающейся параллельности течения струи, что вызывается, например, резким изменением диаметра и направления трубы. Поэтому, требуется, чтобы труба была прямой на достаточном протяжении перед прибором и позади его. Из того обстоятельства, что прибор измеряет скорость только в одной точке, вытекает еще и тот его недостаток, что невозможна автоматическая

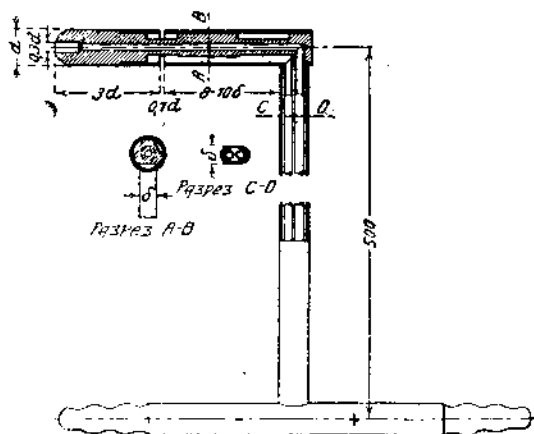


Рис. 179. Трубка Прандтля.

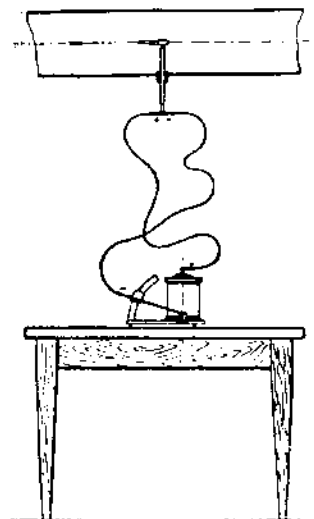


Рис. 180.

запись средней скорости, а следовательно, и количества проходящего газа. В качестве преимущества названных приборов следует отметить, что их присутствие вызывает весьма малую потерю напора струи. Для определения скоростей, менее 3—4 м., мерные трубки не пригодны, так как для них подобное давление является слишком незначительным, чтобы дать более или менее надежные показания. Но скорость в каналах для поступающего и отходящего газа, обыкновенно, менее 3-х м., так что в данном случае эти приборы не пригодны. В каналах к горелкам и самих горелках скорость, правда, значительно больше, но высокая температура, которая там существует, препятствует применению таких измерений. Последние нельзя также рекомендовать для определения скорости пара. Под мерной шайбой, мерным флянцем или дроссельной шайбой подразумевают вставленную в газопроводную трубу шайбу (заслонку) с отверстием, диаметр которого меньше диаметра трубы. Как уже указывалось раньше (см. стр. 457), для повышения скорости течения газа при проходе через дроссельную заслонку, требуется соответствующее падение давления; таким образом, последнее будет меньше за отверстием, чем перед ним. На основании измеренной разности давлений можно сделать заключение о скорости течения ¹⁾ и также о количестве протекающего газа, если еще известен размер отверстия в шайбе. Самой простой и самой дешевой является

¹⁾ Вместо измерения „статического давления“ часто целесообразнее определять скорость протекания (см., напр, места измерения 17 и 17а, рис. 158, стр. 449).

шайба, изготовленная из листового железа, толщиной в 4 - 6 мм. Края отверстия должны быть скошены под углом в 45°. Рис. 181 изображает разрез такой заслонки.

Как устанавливаются заслонки в трубопроводе видно из рис. 182¹⁾.

Отношение m площади сечения отверстия дроссельной шайбы к площади сечения газопровода, предпочтительно, следует избирать между 0,5 и 0,7. При большем значении этого отношения показания не точны, хотя, правда, наблюдается менее значительная потеря давления.

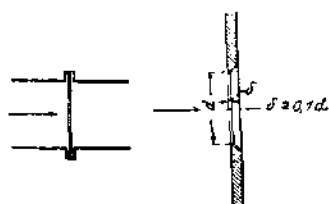


Рис. 181. Железная заслонка с отверстием.

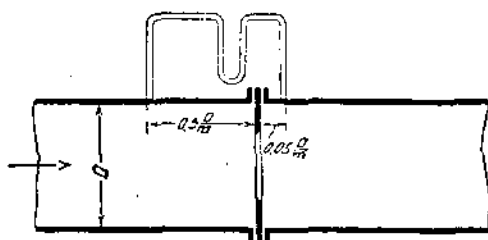


Рис. 182. Заслонка в трубопроводе с отверстием и приключенным манометром.

Разность давления измеряется с помощью обыкновенного U-образного манометра или микроманометра. Часто применяют также регистрирующие приборы (стр. 465), которые могут быть приспособлены для непосредственной регистрации скорости и количества протекающего газа. Из полученной разницы давления h в мм. ст. воды может быть вычислена скорость w_0 в сечении протока f_0 по формуле

$$w_0 = k \sqrt{2g \frac{h}{\gamma}} \text{ м/сек.}$$

За удельный вес γ кг/м³ с удовлетворительной точностью можно принять арифметическое среднее удельных весов впереди и позади шайбы. Коэффициент k , так наз. „число протекания“, зависит от отношения m сечения отверстия в шайбе (проточного отверстия) к сечению трубопровода, а также от величины сужения (сжатия) струи.

В данном случае

$$k = \frac{\mu}{\sqrt{1 - m^2 \mu^2}}$$

k увеличивается с возрастанием m . Фон Ланген (von Langen) дает следующие значения:

$m = 0,3$	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\mu = 0,653$	0,668	0,689	0,717	0,756	0,808

Эти данные следует считать только приблизительно правильными, т. к. сжатие зависит не только от m , но и от ряда других причин, как-то: диаметра, скорости и пр. Соответственно этому не точны „число протекания“.

¹⁾ Сравни. Mitteilungen № 40 и 76. Mengennessgeräte für Flüssigkeiten, Gase und Dämpfe. Изд. Wärmestelle Düsseldorf, 1922 г.

ния“ k и вычисленное количество протекающего вещества. На измерение посредством мерной шайбы очень сильно влияют вихри, так что заделывать ее следует в довольно длинной прямой части трубы постоянного диаметра ¹⁾.

Пример: В трубе, по которой подается в газогенератор воздух, установлена мерная шайба. Диаметр трубы равен $D=0,35$ м., диаметр отверстия шайбы $d=0,20$ м. Соответствующие поперечные сечения равны:

$$F = \frac{\pi}{4} \cdot 0,35^2 = 0,0962 \text{ м}^2 \text{ и}$$

$$f_0 = \frac{\pi}{4} \cdot 0,20^2 = 0,0314 \text{ м}^2.$$

Отношение m в таком случае $= f_0 : F = 0,326$.

Измерение и запись давления производились посредством 2-х гидро-аппаратов. Диаграммы указывали на очень равномерный ход давления, так что в основу вычисления средней скорости могли быть положены средние значения статического давления; они были равны:

$p_1 = 118$ мм. вод. ст. перед мерной шайбой;

$p_2 = 17$ мм. вод. ст. позади „ „

разность их $h = 101$ мм. вод. ст.;

их среднее 65,5 мм. вод. ст. или 67,5 : 13,6 = ∞ 5 мм. рт. ст.

Барометр стоял на 744 мм. рт. ст.

Поэтому, при вычислении удельного веса, в качестве среднего абсолютного давления можно принять: $p = 744 + 5 = 749$ мм. рт. ст.

Температура проходящего воздуха измерялась пропущенным через стенку трубы ртутным термометром; она равнялась 18° Ц.

Удельный вес воздуха при 0° и 760 мм. равен 1,293 кг/м³; отсюда в трубе

$$\gamma = 1,293 \cdot \frac{749}{760} \cdot \frac{273}{273 + 18} = 1,2 \text{ кг/м}^3$$

„Коэффициент сжатия“ вычисляется по таблице при помощи интерполяции; значение для γ получается = 0,657, поэтому число протекания равно:

$$k = \frac{0,657}{\sqrt{1 - 0,326^2 \cdot 0,657^2}} = 0,674.$$

Скорость в отверстии дроссельной шайбы

$$W_0 = 0,674 \cdot \sqrt{2 \cdot 9,81 \cdot (101 : 1,2)} = 27,0 \text{ м/сек.}$$

Скорость в трубопроводе

$$W = 0,326 \cdot 27,0 = 8,8 \text{ м/сек.}$$

Количество проходящего газа

$$V_0 = 0,0962 \cdot 8,8 = 0,846 \text{ м}^3/\text{сек. (18° Ц, 749 мм. рт. ст.)}$$

Приведенное к нормальным условиям оно равно

$$V_0 = 0,846 \cdot \frac{749}{760} \cdot \frac{273}{273 + 18} = 0,810 \text{ м}^3/\text{сек.}$$

Водомеры и паромеры.

Что касается приборов для измерения количества воды и пара, то на их рассмотрении не будем останавливаться, а сошлемся только на обширную специальную литературу, трактующую этот вопрос ²⁾.

¹⁾ С. Kisker. Praktische Messung industrieller Gasmengen Krupp'sche Monatshefte, июнь 1921 г., стр. 101 и след.

²⁾ A. Gramberg. Technische Messung. Берлин, 1924 г., 5 изд. Jul. Springer.

III. Свойства газов свежего и отработанного.

Преимущества газового отопления, с точки зрения теплового хозяйства, могут проявить себя только тогда, когда для производственного работника станут ясны процессы газообразования и горения как с качественной, так и количественной сторон.

I. Значение исследования газа.

Анализ питающего газа.

Теплопроизводительность.

Как уже подробно излагалось в главе 5 о генераторах (стр. 370 и сл.), целью газификации является превращение горючих частей твердого топлива в горючий генераторный газ.

В то время, как теплопроизводительность имеющегося в распоряжении угля есть нечто постоянное, теплопроизводительность и количество получаемого из него газа зависят не только от свойств самого угля и конструкции газогенератора, но в очень сильной степени также и от режима работы генератора.

Из одного и того же угля в совершенно одинаковых газогенераторах можно получить газ с различной теплотворной способностью и в различном количестве, в зависимости от давления подводимого для горения воздуха (дутья), от количества прибавленного пара, толщины слоя топлива в генераторе, способа загрузки этого топлива, способа удаления шлаков, также от правильной шуровки и т. д. По теплопроизводительности газа можно, таким образом, судить о целесообразности режима генератора.

Теплопроизводительностью, как известно, обозначается измеряемое в тепловых единицах¹⁾ количество тепла, освобождающееся при сгорании некой количественной единицы горючего вещества. Для твердого горючего теплотворную способность, обычно, относят к 1 кг., для газа к 1 м³ при 0° Ц и давлении в 760 мм. рт. ст. (нормальное давление воздуха на поверхности моря). Указание давления и температуры, когда речь идет о газах, необходимо потому, что от них зависит вес газа заключающегося в 1 м³. Различают так наз. низшую теплопроизводительность, или просто „теплопроизводительность“, при которой вода, получающаяся от сгорания содержащих в себе водород составных частей, остается в виде пара и „высшую теплопроизводительность“, вернее называемую теплотой сгорания, когда получающаяся при горении вода конденсируется в жидкость путем охлаждения. На практике, в большинстве случаев, исчисляют низшую теплопроизводительность, а высшая употребляется

¹⁾ Тепловая единица или калория есть количество тепла, потребное для того, чтобы нагреть 1 кгр. воды на 1° Ц. Следовательно, 1 м³ газа с 1200 кал. при полном использовании теплотворной способности может нагреть 1200 кгр. воды на 1°, или 120 кгр. на 10°, или 12 кгр. на 100°.

только в научных вычислениях точного теплового баланса. В нижеприводимой сводке даются величины теплопроизводительности отдельных составных частей генераторного газа, какие, обычно, имеют место при расчетах.

Теплопроизводительность составных частей генераторного газа.

Теплопроизводительность (низшая).

Кажд. м ³ при 0° и 760 мм.			Кажд. м ³ при 0° и 768 мм.		
Ацетилен	C_2H_2	13470 кал.	Пропан	C_3H_8	21750 кал.
Этилен	C_2H_4	14100 „	Бутан	C_4H_{10}	28230 „
Пропаилен	C_3H_6	20850 „	Водород	H_2	2580 „
Бутилен	C_4H_8	27150 „	Окись углерода	CO	3050 „
Метан	CH_4	8580 „	Пары бензола	C_6H_6	34500 „
Этан	C_2H_6	15150 „			

Цель химического анализа генераторного газа.

Горючими составными частями генераторного газа являются: окись углерода (CO), водород (H_2), метан (CH_4), более тяжелые углеводороды различных соединений (C_mH_n) и пары смолы; негорючими: азот (N_2), углекислый газ (CO_2), свободный кислород (O_2) (в очень малом количестве) и, наконец, водяные пары (H_2O). Кроме того, в большинстве случаев, газ еще содержит незначительное количество сернистого ангидрида (SO_2), как продукта сгорания заключающейся в угле серы, также сероводорода и аммиака (из содержащегося в угле азота). Исследование состава газов производится при помощи так наз. „анализа“, заключающегося в разложении взятой пробы газа на его составные части.

Теплопроизводительность генераторного газа в полной мере зависит от его состава, а потому последний является показательным в хозяйственно экономическом смысле. Чем больше в газе горючих составных частей, тем он ценнее и, наоборот, чем больше в нем негорючего углекислого газа (CO_2), тем он хуже, и тем значительнее потери при газовании. Содержание в газе CO_2 в размере более 7%, при газификации каменного угля (также буроугольных брикетов) или 10% при буром угле, неопровержимо свидетельствует о том, что в генераторе не все в порядке: тут или имеет место, так назыв., „прогорание“, когда часть газа сгорает уже в генераторе, смешавшись с прорвавшимся через слой топлива воздухом, или же зона горения низка, а потому холодна, так что восстановление в ней CO_2 в CO происходит крайне вяло и в недостаточном размере. Повышенное содержание водорода (H_2), хотя и увеличивает теплопроизводительность газа, но, с другой стороны, оно свидетельствует, особенно, если его больше 13—15%, о чрезмерном убыточном расходе пара при дутье. Помимо того, присутствие H_2 в больших количествах всегда сопровождается увеличенным содержанием CO_2 (вследствие охлаждения в газогенераторе) и чрезмерной влажностью газа (вследствие присутствия неразложившегося пара).

Из вышеизложенного видно, что пользоваться анализом не так-то просто, и, чтобы разобраться в нем, требуется большой навык, особенно, в следующих вопросах:

- 1) при каких условиях произошло газообразование?
- 2) какие газ испытал изменения на пути от генератора к горелкам?
- 2) какое влияние будет иметь состав газа на его сгорание?

Только после усвоения вышесказанного, можно устанавливать определенный режим как для генератора, так и для печи.

Для надлежащего контроля процесса газификации, помимо регулярно производимых анализов взятых проб газа из генератора, сборника, переводных устройств, необходимо еще от времени до времени проверять его состав на пути от переводных устройств к регенераторам и далее до горелок, чтобы убедиться, не испортился ли там газ. Ухудшение его, если бы оно оказалось, могло произойти вследствие того, что он преждевременно сгорел в каналах или в камерах, а это могло случиться, вследствие проникновения постороннего воздуха через щели стен или неплотно закрытые отверстия у векселей. Полученное от такого горения тепло, лишь в ничтожно малой степени, попадает в печь, в подавляющем же количестве оно теряется через лучеиспускание. Редко где, на стекольных заводах, обращают внимание на это обстоятельство, и мало кто представляет себе тот ущерб, какой от того получается (см. 8 гл. о печах, особенно об использовании отходящих газов).

Исследование состава питающего газа дает возможность выявить все перечисленные недочеты и их влияние на производство; оно не только позволяет сравнивать полученные на производстве средние значения с нормальными, но помогает поддерживать постоянство и равномерность в составе газа, что очень важно для установления правильного и целесообразного режима печи¹⁾.

Анализ отходящих газов.

Продукты горения в печном пространстве.

Всякое твердое, жидкое или газообразное топливо требует для своего полного сгорания совершенно определенного количества воздуха. Это фактически потребное количество больше, чем, так называемое, „теоретическое количество воздуха“, которое может быть вычислено, если известны род и количества горючих составных частей топлива. Оно зависит от целого ряда факторов, но, особенно, от того, насколько полно и совершенно горючее смешалось с расходуемым на его горение воздухом. Последнее обстоятельство является главным требованием хорошего сжигания²⁾. Идеального смешения на практике, однако, никогда не бывает, и для того, чтобы достигнуть полного сгорания всех горючих составных частей топлива, всегда приходится работать с известным избытком воздуха. Горючими составными частями генераторного газа являются, рядом с небольшими количествами метана (CH_4) и тяжелых углеводородов (C_mH_n), главным образом, окись

¹⁾ E. Maurer und S. Schleicher. Ueber die chemische und thermische Veränderung der Herdofenheizgase beim Vorwärmen, insbesondere in Gegenwart von Teerdämpfen. Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut f. Eisenforschung, Düsseldorf, 3 том, 2. выпуск, стр. 57/76, 1921 г.

²⁾ G. Keppeler. Die Brennstoffe und ihre Verbrennung. 1922 г. Издат. R. Oldenburg. München.

углерода (CO) и водород (H_2). Первый при горении соединяется с кислородом воздуха в двуокись углерода (CO_2), а второй в водяной пар (H_2O). Если горение было полное, то в отходящих газах содержатся только двуокись углерода, водяной пар, избыточный кислород и природный азот (N_2). Последний является главной составной частью воздуха, в процессе горения не участвует и протягивается через все печное сооружение лишь в качестве балласта. При сжигании внутри стеклоплавильной печи предварительно подогретого генераторного газа в присутствии тоже подогретого воздуха (см. стр. 24) количество последнего играет существенную роль не только в смысле состава отходящих газов, но и образования пламени ¹⁾. В случае горения без избытка или при недостатке воздуха пламя имеет восстановительный характер, т. е., оно может присоединять кислород из химических соединений или само отдавать углерод. Горение тогда протекает с длинным, красноватым или желтым светящимся пламенем.

С увеличением избытка воздуха пламя приобретает окислительный характер, т. е. оно может отдавать кислород; пламя тогда становится короче, более бесцветным и, до известных пределов, более горячим. С точки зрения тепловой техники следует, конечно, стремиться к получению полного сгорания, связанного с соответствующим избытком воздуха, но бывают случаи, правда, единичные, когда, вследствие особого характера плавки (в техническом и химическом отношениях) приходится применять восстановительное пламя; особенно это часто бывает при плавке сульфатных шихт ²⁾. Тем не менее, ни при каких обстоятельствах в отходящих газах не должно быть более $1-1\frac{1}{2}\%$ CO.

Цель анализов отходящих газов.

Благодаря процессу горения получается тепло. Если горение неполное, т. е., если в отходящих печных газах еще находится окись углерода или водород, то количество полученного от горения тепла меньше, чем оно должно быть при полном горении, т. е. если бы CO и H_2 не было; иначе говоря, для получения определенного теплового эффекта в данном случае расходуется больше газа, чем это нужно.

Из 1 кг. сожженных в генераторе бурогогольных брикетов с теплопроизводительностью в 4800 кал. получается, кругло, $6,5\text{ м}^3$ отходящего газа; анализ дает, примерно, содержание CO в 3% . Теплотворная способность $1\text{ м}^3\text{ CO} = 3050\text{ кал.}$ Таким образом потеря в отходящих газах составит $6,5 \times 0,3 \times 3050 =$ кругло 600 кал. или $12,5\%$ от взятого топлива.

Как уже выше было указано, для избежания потерь от неполного сгорания, необходим известный избыток воздуха. Чем он больше, тем скорее может быть предупреждено появление несгоревших составных частей газа, главным образом, окиси углерода и водорода. Однако, выгода от избытка

¹⁾ G. Kerpeler, l. c., см. примеч. на стр. 479.

²⁾ Hesse Friedmann. Die Flamme im Glasschmelzofen, Glastechn. Ber. Frankfurt a. M. 1925 г., т. 2, стр. 46.

воздуха имеет свой предел, после которого дальнейшее увеличение воздуха становится неэкономичным. Если подвести воздух в размере значительно большем, чем то требуется для сжигания, то излишек его поглощает на свое нагревание тепло, отчего падает температура пламени, уменьшается приток тепла к сплавляемому веществу (напр., стекальной массе) и, наконец, соответственно избытку воздуха увеличивается объем отходящих газов, а вместе с ним количество физического тепла газа (т. е. тепло самого газа), говоря другими словами, в трубу уходит больше тепла.

При газовом отоплении, вообще, достаточен избыток воздуха в размере 10—25%, чтобы при целесообразной конструкции горелок получить полное сгорание. В случае твердого топлива, излишек воздуха должен быть значительно большим, так как в данном случае смешение горючего с воздухом не может быть столь тесным, как у газообразных веществ. Этим объясняется, почему газовое отопление является более экономичным. О величине избытка воздуха можно судить по процентному содержанию в отходящих газах двуокиси углерода и кислорода. Чем избыток воздуха больше, тем меньше в процентном отношении в дымовых газах CO_2 ; отходящие газы в известной мере разбавляются избыточным воздухом. С увеличением последнего содержание кислорода возрастает.

В горелках плавильных печей отходящие газы, при нормальном составе последних, содержат приблизительно 15—18,5% углекислого газа и от 6 и ниже до 1% кислорода. Более крупные количества CO_2 , в большинстве случаев, связаны с наличием несгоревших газов. В общем можно сказать:

Горение тем экономичнее, чем больше в отходящих газах содержание CO_2 и чем менее они богаты горючими веществами и кислородом.

На основании одного только содержания в отходящих газах двуокиси углерода еще нельзя делать выводов о качестве горения. Высокое содержание CO_2 при одновременном присутствии несгоревших газов (горение при недостатке воздуха или слишком малом избытке его), обыкновенно, менее выгодно, чем очень небольшое содержание угольного ангидрида без присутствия несгоревших газов (полное сгорание с слишком большим избытком воздуха). Преимущества сжигания с незначительным избытком воздуха поглощаются потерей тепла, вследствие неполного сгорания.

Только что указанный случай неполного сгорания весьма часто встречается в стекальных печах. Анализ отходящих газов, взятых при выходе из печи в регенераторы, обыкновенно, обнаруживает большее или меньшее содержание окиси углерода, а также, что, однако, бывает реже, и водорода (особенно при получении газа из сырого бурого угля) (рис. 200, стр. 507). Это обстоятельство связано с потерей тепла. Если названные газы и сгорают в регенераторах (на пути в трубу), то полученное от этого тепло, все же потеряно для плавки; оно еще может быть использовано для разогрева камер, если те сильно остыли и стали плохо подогревать проходящие через них воздух и свежий газ. Тепло тех горючих газов, которые уже попали в канал, за регенераторами (по направлению к трубе), во всяком случае,

окончательно потеряны, если даже на пути имеются приспособления для использования тепла (см. 8 гл., часть III), так как в этих местах температура отходящих газов лежит ниже точки воспламенения их горючей части.

Неполное сгорание газа в печном пространстве, обусловленное недостатком ли воздуха или нецелесообразной конструкцией горелок, обычно, имеет следствием падение температуры. Нередко стараются последнюю поднять с помощью усиленного притока газа, но от этого пламя еще больше остынет, не говоря уже о том, что значительно усиливается потеря, вследствие несгорания газов. С другой стороны, следует иметь в виду, что низкое содержание двуокиси углерода, т. е. чрезмерный избыток воздуха, далеко не всегда гарантирует полное сгорание. В большинстве случаев, через щели в стенках регенераторов или отводящих газ каналов, а также через щиберные пазы просачивается большее или меньшее количество постороннего воздуха, вследствие чего процентное содержание CO_2 падает (ибо его концентрация уменьшается), а кислорода возрастает. Это обстоятельство следует, особенно, учесть при взятии проб для исследования на экономичность горения. Пробы следует брать непосредственно за пространством, где происходит горение (за камерой горения).

2. Способ исследования газа ¹⁾.

Взятие проб.

Чтобы сделать анализ газа, т. е. определить его состав, необходимо, прежде всего, набрать пробу этого газа, и, именно, такую, которая бы в точности ему соответствовала и не была бы разбавлена посторонними примесями, напр., воздухом. Поэтому, заборка газа для исследования требует особой тщательности, причем должны быть приняты меры к устранению возможных в отдельных случаях, источников ошибок ²⁾.

Трубки для заборки проб.

Для заборки газовых проб в местах, которые ниже указываются, пользуются трубками из непроницаемого для газа материала, который также не изменяется при, обычно, существующих в этих местах температурах и сам не действует как на свежие, так и на отработанные газы. При температурах ниже 500° (свежий газ многих генераторов, газ из боровов котельных топков), лучше всего, пользоваться железными трубками; при более высоких рекомендуется применять кварцевое стекло, хорошо выдерживающее все те температуры, при которых, обычно, приходится брать пробы, и стойкое против резких колебаний температуры (сильное нагревание и быстрое остывание). Хороший глазурированный фарфор также пригоден для указанной цели, однако, он не так хорошо противостоит резким изменениям температуры. Глиняные трубки не годятся из-за их пористости: через их стенки просачивается во-

¹⁾ Этот отдел (стр. 482—502) составлен издателем д-ром Г. Кеппелером.

²⁾ Ср. Mitteilungen № 19, Die Technische Gasanalyse 1 (Entnahme der Gasprobe). Изд. Wärmestelle Düsseldorf. Verein deutscher Eisenhüttenleute 1921 г

дород наружу, воздух—внутрь. Трубки для заборки газа не должны быть широкими: наиболее подходящий просвет—5—8 мм.; применять шире 1 см. не практично, так как приходится засасывать слишком много газа, чтобы получить соответствующую пробу для отдельных определений. Слишком узкие трубки легко закупориваются сажей и смолой. В тех случаях когда заборка газа должна совершаться непрерывно, в течение продолжительного времени, как, напр., при автоматически регистрирующих аппаратах (см. стр. 503 и сл.) употребляются трубки диаметром в 10—15 мм. Трубки должны быть совершенно прямые и закладываться наклонно к заборному отверстию; их концы следует снабдить крестообразными муфтами (тройниками), открытые концы которых закрываются нипелями: без такой сборки чистка трубок весьма затруднительна.

В отдельных случаях, когда газ забирается из мест с очень высокой температурой, напр., до и после газовых камер (для выяснения происходящих в камере изменений в составе газа) необходимо пользоваться трубками с водяным охлаждением. Холодильник образуется тремя, концентрически впаиваемыми одна в другую, разного диаметра, железными трубками, напр., 5, 12 и 20 мм., причем через промежуток между внутренней самой узкой и средней трубками, совершается приток воды, а между последней и наружной (самой широкой)—отвод. Заборка газа производится через внутреннюю трубку.

Вышеописанные трубки, во избежание пропуска газа, должны быть возможно плотнее заложены в кладку каналов и печей. При отдельных исследованиях места закладки могут замазываться сырой горшечной массой, которую все время следует поддерживать достаточно влажной, так как, в противном случае, через образующиеся при ее высыхании трещины может просочиться воздух. Для постоянного контроля, лучше всего, в определенных местах устроить целесообразно приспособленные отверстия, снабженные плотными, но легко открывающимися, затворами (замазанные глиняные пробки; скошенные под углом в 45° патрубки с падающими на них клапанами и т. д. Хорошо приспособленные конусы садятся плотно; еще лучше, если они на цилиндрическом основании). В железный газопровод вделывают маленькие патрубки (диам. 20—25 мм.), которые должны выдаваться из изолирующего слоя, если газопровод таковым окружен. В кладку каналов и дымовых боровов, в местах, где температура не превышает 500°, могут быть вделаны железные трубки шириной около 25 мм.; где же температуры более высоки, вмуровываются глиняные трубки большего диаметра (вследствие того, что более широкие легче изготовлять), или же в кладке устраиваются специальные отверстия. Во всех случаях следует обратить особое внимание, чтобы отверстие для вставления заборной трубки было защищено снаружи (особенно сверху) от просачивания воздуха плотной тощей шамотной замазкой. Главным образом это касается тех мест, где стенки из огнеупорного материала окружены кладкой из обычного кирпича (рубашкой). В данном случае, в наружную стенку тщательно и плотно вмуровывают короткую железную трубку, оканчивающуюся флянцем и закрывающуюся пробкой или клапаном; заделка происходит таким образом, чтобы эта трубка плотно облегла глиняную

или же покрытую замазкой выемку. Для получения плотности применяется замазка из смеси глины, асбеста и небольшого количества разбавленного растворимого стекла. В оборудованное таким образом отверстие вставляется продетая через резиновую пробку заборная трубка; последняя вынимается обратно, лишь только проба набрана. Там, где резиновая пробка горит (запах горелой резины) пользуются сырою горшечной массой. **Последнюю следует сохранять во влажном состоянии!**

Заборка пробы непосредственно в прибор для газового анализа применяется редко, так как для производства анализа на месте (у печей, генераторов и т. д.), большей частью, отсутствуют необходимые для того условия (равномерная температура помещения; отсутствие излучающих тепло стенок, т. е. одностороннего нагревания; достаточное освещение без прямого действия солнечных лучей). Поэтому, проба газа, в большинстве случаев, набирается в специальный сосуд и, таким образом, доставляется в лабораторию, а там уже пересасывается в газоанализатор (см. стр. 495).

Места, откуда следует брать пробы.

Эти места отмечены в схеме на табл. 2 буквой G; они следующие:

Для генераторного газа:

в трубах (каналах) между генераторами и сборником (для контроля работы генераторов);

между сборником и горелками (у рекуперативных печей) или переводным клапаном (у регенеративных);

только в особых случаях: до и после газовых камер, чтобы установить изменения в составе газа.

Для дымового газа котельных топок:

в конце жаровой трубы или перегревателя. Не брать проб при открытой дверце топки!

Для отходящих газов плавильных печей:

в соединительном канале между камерой и дымовой трубой (в боровах), непосредственно за рекуператорами или регенераторами;

в канале для отходящих газов над рекуператорами или в газовом канале между горелкой и регенератором (для проверки плотности стенок камеры. Пропускаемость узнается по повышенному, в сравнение с анализом 2а, содержанию углекислого газа и пониженному кислороду).

При установке заборных трубок в широких каналах, а также вблизи заслонок, вентиляей, колен и т. д. следует стараться набирать текущий газ, так как в таких местах, обычно, образуются застои. При помощи деревянной палочки можно обнаружить поток: на него указывает обугленное место! Так как автоматические газоанализаторы всегда готовы к действию, то при их установке рекомендуется в дымовых каналах вставлять Т-образную трубку с краном, дабы иметь возможность в любое время включать прибор. Заборную трубку, соединяющую каналы (или борова) с газоприемником или измерительным цилиндром, необходимо для заборки хорошо промывать исследуемым газом. Там, где последний находится под давлением, напр. в газо-

проводе, непосредственно за генератором, это очень легко сделать, так как при удалении запора газ сам устремляется в трубку. В этом случае к ней присоединяют при помощи тонкого резинового шланга один конец Т-образной стеклянной трубки. Оба другие конца последней соединены со стеклянными кранами или резиновыми трубками с зажимами. Один за другим открывают оба эти конца, промывают приемную трубку и затем к одному из обоих концов приключают газоприемник или бюретку аппарата Орсà (см. ниже). В случае газов, находящихся под давлением, очень удобно применять газоприемник с 3-х ходовым краном (см. рис. 183) и стаканчиком, как это, обычно, бывает у бюреток Бунте. В стакан наливают немного воды и про-



Закрит. Положение 1. Положение 2. Закрит. Положение 1. Положение 2. Положение 3.
Кран с двумя ходами Кран с тремя ходами

Рис. 183.

пускают газ сначала через нее (положение 3), затем поворотом крана направляют газ в приемник (положение 2).

Если же газ не находится под избыточным давлением (т. е. выше атмосферного), его необходимо засасывать как для прополаскивания заборной трубки, так и заборки самой пробы. В данном случае часто пользуются резиновыми баллонами или нагнетательным насосом. Они очень удобны, но нуждаются в тщательной и продолжительной проверке, не засасывается ли одновременно и воздух. Для этой цели рекомендуется выдуваемый газ соединить при помощи резиновой трубки со стеклянной, которую опускают в маленькую чашку с водой. По стеклянной трубке или появлению газовых пузырьков можно судить о правильной работе насоса.

При помощи установленного таким образом насоса газ нагнетается в измерительный сосуд аппарата Орсà или газоприемник. Можно также пользоваться, как выше указано, Т-образной трубкой. Сначала насосом нагнетают газ для промывки заборной трубки; далее соединение с насосом закрывают и направляют газ в сборник, куда он просачивается по мере выпуска находившейся там воды.

Газоприемники.

Газоприемники, сами по себе, могут служить для промывания заборной трубки; для этого их нужно много раз наполнять и опоражнивать. В качестве приемников для газовых проб употребляются, при малых количествах газа, пипетки с краном емкостью в 250—350 см.³ (рис. 184). Если их желают использовать для промывания приемной трубки, то их снабжают Т-образным наконечником, как описано выше (см. рис. 185), или они сами имеют в верхнем конце двух или трехходовой кран (см. рис. 184). Это

приспособление позволяет при высасывании соединять заборную трубку со сборником, а при выдувании—собираТЕЛЬНЫЙ сосуд с воздухом. Для наполнения применяют маленькие аспираторы в виде стеклянок, емкостью не менее 500 см.³ с тубусом у дна (рис. 185).

В тубус вставляется пропущенная через хорошо пригнанную пробку стеклянная трубка, которая при помощи длинной резиновой трубки соединена с нижним концом газоприемника. Стеклянку наполняют насыщенной поваренной солью водой или другой жидкостью.

Если стеклянку с водой поднять, нижний кран газоприемника открыть, а верхний соединить с воздухом, то находящийся в сосуде воздух или газ вытеснится входящей туда водой. Приемник, таким образом, наполнится водой; тогда закрывают нижний кран и соответственным поворотом крана в верхнем конце соединяют приемник с заборной трубкой. После того вновь открывают нижний

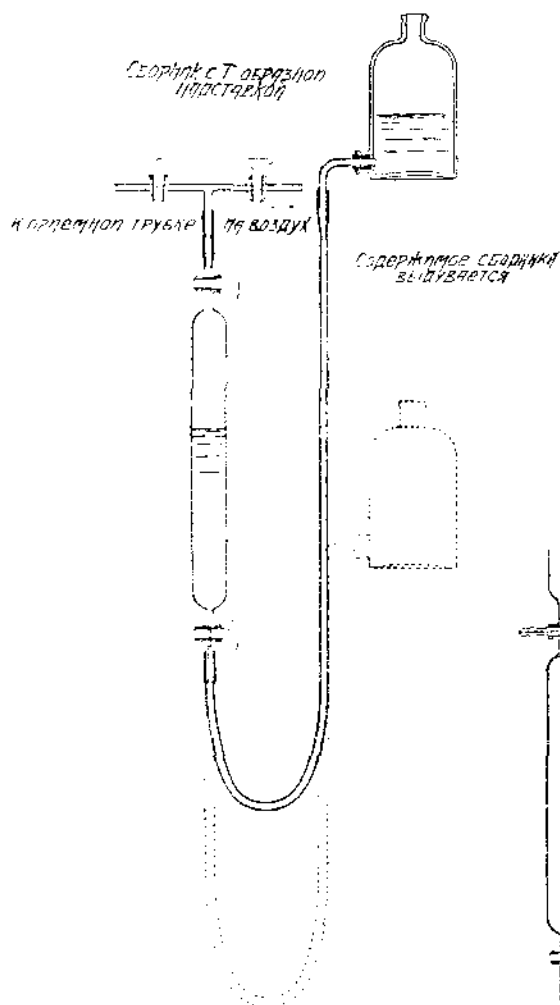


Рис. 185. Применение газоприемного цилиндра для заборки газовых проб.

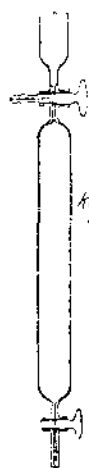


Рис. 184.

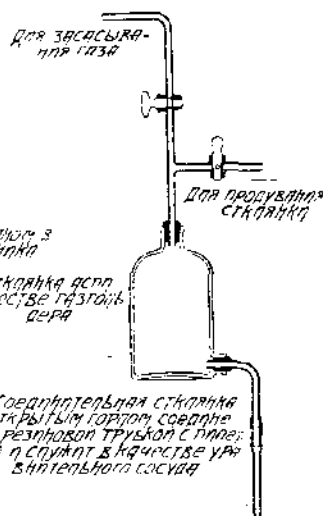


Рис. 186.

кран и начинают опускать бутыл, вследствие чего приемник наполняется газом. Повторяя этот прием несколько раз (наполнения и выдувания), удастся набрать пробу без примесей. Аспиратор в виде бутыл имеет то преимущество, что его очень легко установить на необходимой высоте или подвесить за приделанную к горлышку проволоочную петлю.

Весьма часто в распоряжении лаборатории необходимо иметь более значительные количества газа. Тогда вместо трубчатого приемника употребляются аспираторы в виде бутыл, как только что было указано. В эту

бутыль (рис. 186) вставляют трубку с двух или трехходовым краном или Т-образную насадку с двумя кранами, дающую те же результаты. В нижний тубус вставляют трубку с краном. Путем очень медленного всасывания газа удается, таким образом, получить среднюю пробу, годную для более продолжительного периода использования.

Описанные аспираторы имеются в продаже разных размеров. Можно изготовить такую установку с соответственными бутылками из цинковой жести с простыми латунными кранами, имеющими наконечники для насадки резиновых трубок (рис. 187). Таким сборникам следует отдать предпочтение, вследствие их большей прочности. В качестве жидкости может применяться только вода.

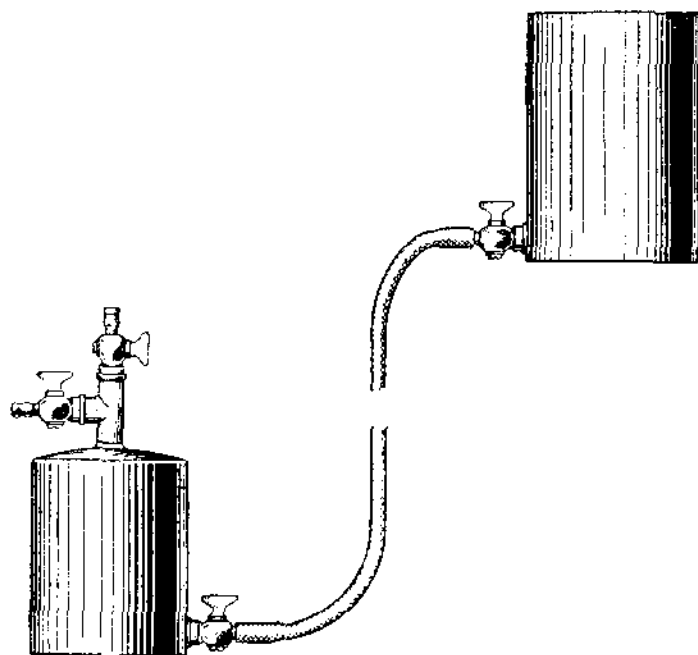


Рис. 187. Газоприемник из цинковой жести.

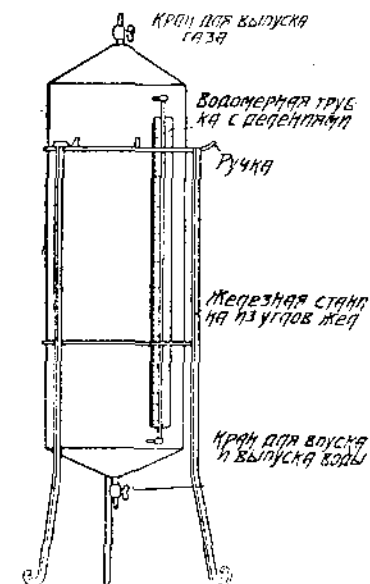


Рис. 188. Переносный газоприемник.

Для заборки хороших сборных проб, долженствующих дать картину среднего состава газа в течение более долгого периода работы (определенные смены, дни) оказались очень удобными переносные аспираторы (рис. 188). Эти сосуды наполняются водой снизу; проба забирается сверху, причем, путем слабого открывания верхнего и нижнего кранов, устанавливается скорость отсасывания газа.

Вода поглощает двуокись углерода в значительных количествах, другие же составные части в меньших размерах. Поэтому, состав собранного газа меняется при хранении его над водой, а потому, при наборке и хранении газа нельзя пользоваться свежей водой, а только насыщенной соответствующим газом. Весьма незначительной способностью поглощать газ обладает почти насыщенный раствор поваренной соли (300 гр. поваренной соли на 1 литр воды). В этом отношении великолепные результаты получаются от смеси

из равных частей глицерина и разбавленной серной кислоты; такую жидкость применяет акц. о-во И. Пинтш (Jul. Pintsch) в своих аппаратах Орса. Но эта смесь довольно дорога. При всех жидкостях, не исключая воды, работа облегчается, если они окрашены. Окраска производится прибавлением ничтожных количеств метил-оранжа или других растворимых в воде красителей.

Чтобы избежать загрязнения или даже засорения кранов и капилляров всякого рода пылью или выделяющейся из газа смолой, необходимо перед аппаратом, в котором предстоит анализировать газ, поместить фильтр. В качестве такового, большей частью, употребляют стеклянные трубочки, наполненные обычной или асбестовой, или, наконец, стеклянной ватой.

Принципы, на которых основан анализ газов.

Процессы абсорбции.

Ряд составных частей газа абсорбируется, „поглощается“, определенными жидкостями путем быстро совершающегося химического превращения. Из получающегося, вследствие этого, уменьшения объема исследуемого газа можно судить о количестве поглощенной составной его части. Определения способом поглощения должны следовать друг за другом в таком порядке, чтобы жидкость, в которой могут раствориться несколько составных частей, применялась только тогда, когда налицо имеется лишь одна из них, так, напр., щелочной раствор пирогаллола поглощает как углекислый газ, так и кислород. Чтобы при помощи такого реагента определить кислород, необходимо сначала удалить двуокись углерода едким кали. Для определения одной и той же составной части газа нередко существует несколько поглотителей. Ниже перечисляются применяющиеся при анализе газов реактивы, причем они распределены соответственно поглощаемым ими газам и в том порядке, в каком следуют друг за другом в анализе отдельные определения.

Абсорбирующей жидкостью для углекислого газа (CO_2) служит концентрированный раствор едкого кали. 350 гр. гидроокиси калия (едкое кали — KOH), обозначаемой в торговле химическими продуктами как „гидрат окиси калия, очищенный, в палочках“ — *Kalium hydricum depuratum in bacillis* — не следует пользоваться гидратом окиси калия, „очищенным алкоголем“ или „*e alkohole depuratum*“, так как он мешает дальнейшим определениям, растворяют в фарфоровой чашке в дистиллированной воде (происходит сильное нагревание) и разбавляют до литра. Этим раствором наполняют абсорбционный сосуд. Поглощение CO_2 происходит очень быстро: нет надобности долго держать газ над едким кали. Поглотительная способность раствора очень велика: 1 см.³ абсорбирует до 50 см.³ углекислого газа.

Едкий кали поглощает также образующийся частью при горении угля, частью при разложении шихты, сернистый ангидрид (SO_2), равно как встречающийся в генераторном газе сероводород (H_2S). Названные газы, обычно, не определяются отдельно и считаются, как угольный ангидрид. Если их определение необходимо, то оно производится особым методом.

Так называемые, тяжелые углеводороды (C_nH_m) могут содержать этилен (C_2H_4), небольшие количества его гомологов — пропилен

(C_3H_6), бутилен (C_4H_8), ацетилен (C_2H_2), далее — пары бензола (C_6H_6), толуола (C_7H_8). Их содержание в исследуемых газах слишком мало, чтобы производить отделение каждого из них; их определяют вместе. В качестве поглотителя служит дымящая серная кислота, уд. веса 1,938, содержащая 24% ангидрида серной кислоты. Поглощение быстрое. При обращении с реактивом необходимо соблюдать осторожность и защищать его от соприкосновения с влажным воздухом. К открытому концу сосуда с поглотителем, обычно, приделывают резиновый пузырь или висящую вниз трубочку с хлористым кальцием (работа тогда получается очень продуктивной). После абсорбции газ еще раз пропускают над едким кали, чтобы устранить кислотные пары.

Для поглощения тяжелых углеводородов может применяться также бромная вода, которая готовится следующим образом: в наполненную дистиллированной водой стеклянку с притертой пробкой вливают несколько куб. см. брома (покупается как Bromum pro anal.) и немного взбалтывают; эту смесь можно приготовить в самой пипетке для абсорбции, куда наливается дистиллированная вода с несколькими каплями брома. Последний очень едок и, попадая на кожу, причиняет трудно заживающие раны; обращаться с ним следует крайне осторожно.

Кислород (O_2) может быть определен с помощью нескольких поглотителей; наиболее часто применяемый — это щелочной раствор пирогаллола (в продаже *Acidum pyrogallicum bisublimatum*). Гоффманн (Hoffmann)¹⁾ показал, что богатые пирогаллолом жидкости абсорбируют скорее и лучше, чем другие, применявшиеся до последнего времени. 40 гр. пирогаллола растворяют в 90 см³ воды в сосуде и прибавляют 50 см³ едкого кали, уд. веса 1,55 (600 гр. в литре воды). Продолжительность реакции 5—10 минут. Ниже 15° абсорбция идет вяло. Открытый конец сосуда следует закрывать резиновым мешечком. 1 см³ раствора поглощает максимум 35 см³. Имеются еще другие менее употребительные поглотители для кислорода, как белый фосфор (работать с ним опасно, но его следует весьма рекомендовать опытным лабораторным работникам) и кислая сернистонатриевая соль (мало действительна).

Оксид углерода (CO). Для абсорбции окиси углерода применяют аммиачный или солянокислый раствор полухлористой меди (эта соль нерастворима в воде). Хлористая медь (*cuprum chloratum album*) встречается в продаже в виде белого, с зеленоватым (вследствие окисления) оттенком порошка.

Чаще всего применяемый аммиачный раствор полухлористой меди получается по Винклеру (Winkler) следующим образом: 250 гр. хлористого аммония растворяют в литровой колбе в 750 см³ воды и к раствору прибавляют 200 гр. полухлористой меди; туда же кладут несколько витков медной проволоки. Этот исходный раствор оставляют стоять хорошо закупоренным. Для употребления смешивают 3 объема раствора с 1 объемом аммиака (уд. веса 0,91), напр., в пипетке емкостью в 320 см³; сначала берут 80 см³ аммиака (уд. в. 0,91), а затем через воронку с длинным носиком, опущенным в аммиак, приливают 240 см³ вышеуказанного раствора хлористого аммония с полухлористой медью. Более крепкий аммиак неудобен, вследствие упругости его паров, которые иногда дают обманчивое увеличение объема газа. 1 см³ этого раствора поглощает 16 см³ окиси углерода.

¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 35, 325 (1923).

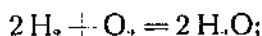
Соединение СО в обоих растворах весьма непрочное. Постоянно существует опасность, что он может выделиться из применявшегося несколько раз раствора. Поэтому, всегда следует применять 2 пипетки, из которых одна наполнена более или менее свежим раствором. Полу-хлористая медь поглощает также кислород и тяжелые углеводороды; аммиачный раствор — также СО₂, а потому названные газы должны быть раньше удалены. На оба раствора действует воздух; чтобы устранить его влияние, необходимо открытый конец пипетки закрывать резиновым мешечком, а по окончании работы пробкой.

Методы сжигания.

Анализ горючих газов можно произвести способом сжигания их с кислородом или воздухом, при этом определяют вызванные изменения. Формы, в которых проводят это сжигание, весьма различны: пропускание смеси газа и воздуха через накалившую платиновую трубочку или над платиновой проволокой; над покрытым палладием асбестом, палладиевой проволокой; также при помощи взрыва, самым разнообразным образом. Мы применяем платиновую спираль, введенную Коккильоном (Coquillon) и накаливаемую электрическим током. Винклер предлагает платиновую проволоку, диаметром в 0,35 мм. в виде 6 витков, сечением 1,3 мм., свернутых друг над другом. Для полного сжигания проволока должна быть накалива добела; однако, при чересчур сильном накале проволока плавится. Такого рода сжигание применяется в описанном ниже приборе Орса в изготовлении Шмидта и Дегра (Schmidt u. Degray).

При сжигании горючих составных частей исследуемого газа имеют место следующие реакции:

Водород (H₂) сгорает в жидкую воду—



2 объема водородного газа + 1 объем кислородного дают 0 объемов газа жидкой воды, т. е. на 2 объема водорода теряется 3 объема газа.

Уменьшение объема газа, „сжатие“ $c = \frac{3}{2}$ имеющегося налицо водорода, или $\text{H} = \frac{2}{3} c$.

Оксид углерода (СО) сгорает в газообразную двуокись углерода.

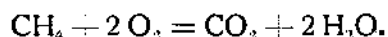


2 объема СО + 1 объем О₂ дают 2 объема СО₂. Наступает, следовательно, „сжатие“ $c = 3 - 2 = 1$ объему или половине всей окиси углерода

$$c = \frac{1}{2} \text{CO} \text{ или } \text{CO} = 2c.$$

Образовавшийся углекислый газ может быть поглощен едким кали; наступающее при этом уменьшение объема равно объему присутствующей окиси углерода.

Метан (CH₄) сгорает в жидкую воду и газообразную СО₂:



1 объем CH_4 — 2 объема O_2 дают 1 объем CO_2 + 0 объемов жидкой воды, т. е. „сжатие“ c равно $3 - 1 = 2$ объемам и отвечает двойному объему присутствующего метана.

$$c = 2 \text{ CH}_4; \text{CH}_4 = \frac{1}{2} c.$$

1 объем метана дает 1 объем двуокиси углерода, следовательно, уменьшение объема, при пропускании над едким кали после сжигания, равно объему заключающегося в газе метана.

Вообще говоря, следует определять окись углерода путем абсорбции до сжигания. Тогда нам нужно определять только H_2 и CH_4 . „Сжатие“, наступающее вследствие сжигания, складывается из приведенных выше отдельных сокращений. Если x содержание водорода, y содержание метана, а уменьшение объема газа от сжигания $= C$, то

$$C = \frac{3}{2} x + 2 y$$

Если, при этом, еще определяется образовавшаяся при сжигании CO_2 посредством поглощения едким кали, и будет найдено K см.³ уменьшение объема, то

$$\begin{aligned} y &= K \\ x &= \frac{2}{3} (C - 2K) \end{aligned}$$

Когда одновременно требуется сжечь и окись углерода, то в данном случае необходимо сделать еще одно определение, а именно учесть расход кислорода. Во время анализа кислород удален; для сжигания взят воздух, объем которого измерен; $\frac{1}{5}$ этого объема составляет кислород S_1 . Если после сжигания и поглощения образовавшейся при этом двуокиси углерода еще определен оставшийся неиспользованный кислород, то расход его выразится: $S = S_1 - S_2$. Из приведенных выше уравнений вытекает, что при сжигании расходуется:

$$\begin{array}{ll} \text{на 1 объем} & \text{водорода} - \frac{1}{2} \text{ объема кислорода} \\ \text{„ 1 „} & \text{окси углерода} - \frac{1}{2} \text{ „ кислорода} \\ \text{„ 1 „} & \text{метана} - 2 \text{ „ кислорода.} \end{array}$$

Если z наличное количество окиси углерода и, как выше, $\text{H} = x$ и $\text{CH}_4 = y$, то кислорода S требуется всего:

$$\frac{1}{2} x + 2 y + \frac{1}{2} z = S.$$

В случае присутствия z окиси углерода непосредственно после сжигания, „сжатие“ составляет:

$$C = \frac{3}{2} x + 2 y + \frac{1}{2} z$$

и дальнейшее сокращение объема, вследствие поглощения едким кали:

$$K = y + z$$

Из этих 3 уравнений следует:

$$\begin{aligned} \text{водород} \quad x &= C - S \\ \text{метан} \quad y &= S - \frac{1}{3} K - \frac{1}{3} C \\ \text{окись углерода} \quad z &= \frac{1}{3} C - \frac{4}{3} K - S \end{aligned}$$

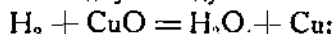
От описанных выше методов сжигания совершенно отличается сжигание над окисью меди. Здесь последняя, будучи накалена, сама является носителем кислорода, который она отдает сжигаемому газу. Процесс сжигания ведется по Иегеру (Jäger) таким образом, что направляют газ над окисью меди, накаливаемой, в виде маленьких зерен ($\frac{1}{2}$ —1 мм.) или коротких кусочков проволоки, в трубочке из кварцевого стекла. Газ не смешивают

с воздухом; остаток газа здесь используется для сжигания; вследствие этого, определение Н и CH_4 таким способом идет проще и точнее, чем при других технических методах. Этот способ достоин внимания.

Окись меди, которая при сжигании восстанавливается до металла, должна, после каждого опыта, вновь быть окислена путем пропускания кислорода или воздуха. Содержание последнего в трубочке отзывается при сжигании; его удаляют тем, что до начала анализа трубочку и капиллярные соединения наполняют азотом, который берут из купленной стальной бомбы или получают из воздуха в соответственной пипетке с помощью фосфора или пирогаллола. После многократного пользования окись меди становится менее активной (вероятно, вследствие уплотнения поверхности), ее тогда заменяют свежей. Водород может быть определен одновременно с метаном, если окись меди нагревать только до 250° . Сжигание метана требует накаливания до красного каления (650°) и медленного пропускания.

Отношение объемов следующее:

Водород сгорает в жидкую воду



1 объем водорода + 0 объемов газа окиси меди дают 0 объемов газа жидкой воды и 0 объемов газа меди.

Имеющееся количество водорода, следовательно, равно получающемуся при сжигании над окисью меди сокращению объема.

Метан сгорает по следующему уравнению:



1 объем газа метана + 0 объемов газа окиси меди (тверд.) дают 1 объем углекислого газа + 0 объемов газа меди (тверд.).

При сжигании метана над окисью меди не наблюдается, таким образом, уменьшение объема. Для его определения пропускают газ над едким кали: обнаруживающееся тогда сокращение объема равно наличному количеству метана.

Окись углерода не может быть определена вместе с метаном над окисью меди. Она не дает сокращения объема над жидкостью в бюретке, а только в дальнейшем вызывает над едким кали сокращение объема, равное собственному объему, т. е. ведет себя совершенно так же, как метан.

Закрывающиеся в дымовых газах несгоревшие части сжигают суммарно над окисью меди и пропускают непосредственно над едкой щелочью. Наступающее при этом сокращение объема принимается за „несгоревшее“ (H , CO , CH_4) (Принцип аппарата „Дуплекс-Моно“ см. на стр. 506). Отдельно определять, большей частью, невозможно, а также и не нужно.

Ручной способ газового анализа.

Из большого числа аппаратов для газового анализа здесь сделан небольшой выбор приборов, наиболее отвечающих потребностям практики. Перечисление всех пригодных приспособлений выходит за пределы поставленной настоящей книгой ¹⁾ цели.

¹⁾ Cp. Mitteilungen № 61 и 62. Geräte und Verfahren zur Untersuchung von Gasen. Herausgeg. von der Wärmestelle Düsseldorf, 1924 r.

Большинство аппаратов для технического газового анализа состоит, в принципе, из измерительной бюретки, т. е. измерительной трубки небольшого диаметра, разделенной на части куб. сантиметра и соединенной посредством резиновой трубки со стеклянной с тубусом у основания (см. рис. 189). Находящийся в измерительной трубке газ можно измерить посредством установления положения жидкости в измерительной трубке и в стеклянке на одинаковом уровне.

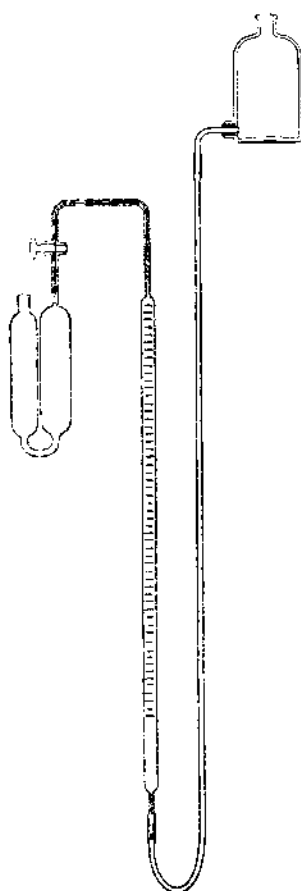


Рис. 189. Схема аппаратов для газового анализа.

Если полученная после анализа сумма кислорода и угле-

кислого газа вызывает сомнение в полноте сгорания, то необходимо прибегнуть к определению того, что осталось несгоревшим. Точное определение в данном случае окиси углерода, особенно в случае малых ее количеств, не легко удастся, к тому, это еще не составляет всего несгоревшего; целесообразнее, поэтому, все, что не сгорело, определять одним сжиганием. Помимо названных частей (O и CO_2) в генераторном газе должны быть определены окись углерода, водород, метан и тяжелые углеводороды. Для этого служат, наряду с другими аппаратами, приборы Орса, изготавливаемые как фирмой Газе, так и акц. о-вом Юлиус Пинтш. Эти обе системы как бы дополняют друг друга: преимущества одной исправляют недостатки другой. В то время, как в приборе Газе (в пипетках) положены стеклянные спирали с маленькими

Другая часть аппарата состоит из ряда „абсорбционных пипеток“, т. е. U-образных трубок, оба вертикальных колена которых расширены цилиндрически. Одно колено имеет короткий придаток в виде бутылочного горла для вливания растворов, другое при помощи капилляра соединено с очень узкой системой трубок и кранов, которая позволяет переводить газ последовательно в различные абсорбционные сосуды и обратно после поглощения. Формы этих приборов в отдельности весьма различны.

Приборы для газового анализа.

Для суждения о качестве дымовых газов часто достаточно определение только кислорода и угольного ангидрида с помощью прибора Орса, состоящего из 2 сосудов для поглощения. Примером такого аппарата может служить изображенный на рис. 190 прибор, изготовляемый в Ганновере фирмой „д-ра Газе“ (D-r R. Hase); для задержки пыли и смолы он имеет сосуд, наполненный ватой. Измерительная бюретка емкостью в 100 см^3 заключена в охлаждающую оболочку, для защиты от температурных колебаний.

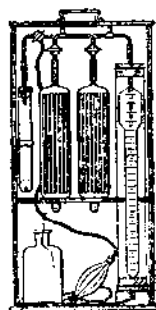


Рис. 190. Простой прибор Орса для определения двуокиси углерода и кислорода.

отверстиями, чтобы газ приходил в более тесное соприкосновение с поглощающей жидкостью (см. рис. 191), Пинтш увеличивает в пипетках поверхность абсорбирующих жидкостей с помощью, как это и вообще принято, стеклянных палочек или бус. Главное различие в обеих установках заключается в способе производства сжигания неабсорбирующихся газов (водорода, метана и т. д.) см. рис. 191 и 192.

Выпускной аппарат

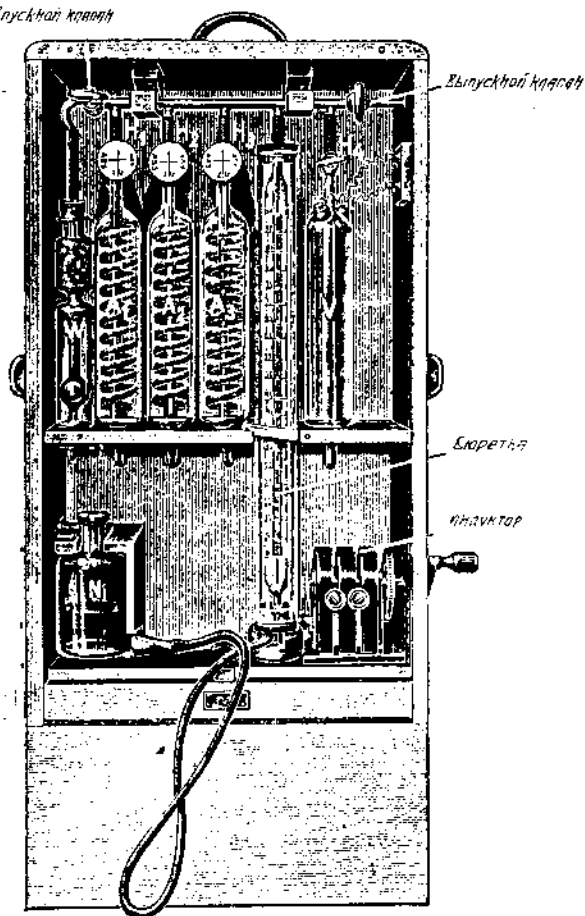


Рис. 191. Прибор Орса фирмы Газе в Ганновере.

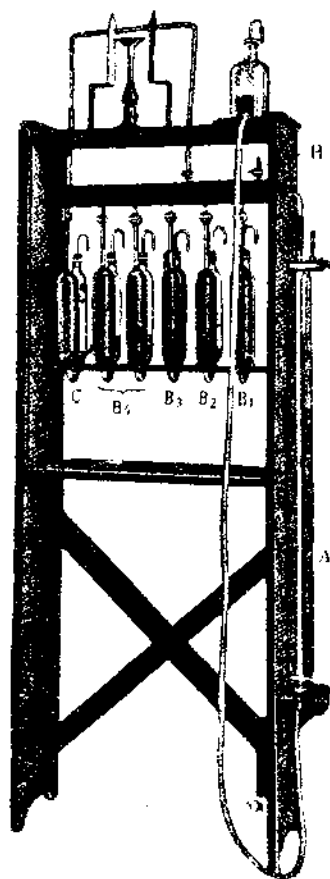


Рис. 192. Прибор Орса фирмы И. Пинтш акц. о-во в Берлине.

В приборе Газе оно совершается с помощью платиновой спирали, которая накаливается электрическим током, получаемым от небольшой ручной динамомашинки. Чтобы произвести сжигание, необходимо к остатку газа подвести измеренное количество воздуха. Так как измерительная трубка имеет емкость только 100 см.³, то после поглощения остается для сжигания только небольшая часть этого объема.

Пинтш пользуется для сжигания окисью меди, помещенной в трубочке из кварцевого стекла; обычное тугоплавкое стекло слишком часто ломается. Сжигание над окисью меди имеет указанные выше преимущества (см. стр. 357).

Очень удобен в применении компактно собранный Дейтцом (Deutz) аппарат Орса; особенно пригоден в пути. Его изготавливает фирма Зиберт и Кюн (D-r Siebert u. Kühn) в Касселе (рис. 193).

Пользование аппаратами.

Пользование аппаратами ¹⁾ происходит следующим образом:

а) Отмеривание пробы. Путем поднятия стеклянки с жидкостью последней наполняют бюретку и капилляры верхнего крана; далее наполняют также капилляры и соединительную к сборнику каучуковую трубку водою и с помощью этой трубки приводят в связь названный сосуд с капиллярами крана (необходимо применять короткие резиновые трубки и, по возможности, приводить в соприкосновение стекло со стеклом!). Сборник устанавливается в правильном положении при помощи штатива с зажимом. Открывают кран сборника опусканием и подниманием стеклянки с жидкостью (как указано на стр. 353) набирают газ в бюретку, причем несколько больше, чем до черты с отметкой 100 см.³.

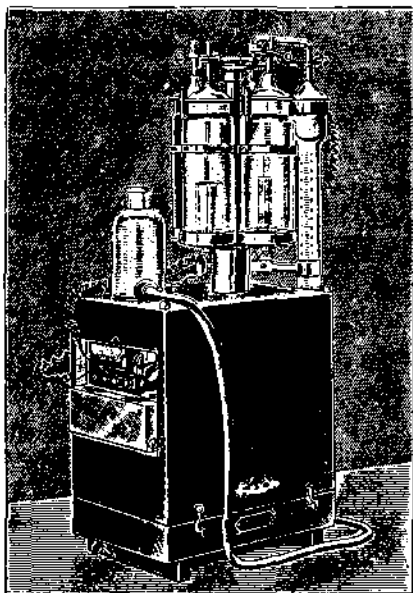


Рис. 193.

После этого закрывают верхний кран и отключают тоже закрытый сборник. Затем правой рукой поднимают сосуд с жидкостью так, чтобы уровень ее в бюретке пришелся лишь немного выше черты с отметкой 100 см.³, потом зажимают большим и указательным пальцами левой руки резиновую трубку, дают жидкости стечь со стенок и при опущенной стеклянке ставят уровень на нуль, осторожно разжимая пальцы. Далее вновь плотно зажимают резину, открывают слегка верхний кран в атмосферный воздух, с целью выравнивания давления, и опять его закрывают. Этим путем удастся точно отмерить 100 см.³, благодаря чему пересчет на проценты становится излишним. Точность обмера набранного в бюретку объема контролируется тем, что поверхность воды в сосуде с жидкостью ставят (при открытом нижнем кране) на одинаковую высоту с положением жидкости внутри бюретки и смотрят, совпадают ли поверхности с нулевой чертой; если такого совпадения нет, то найденное положение уровней отмечается и кладется в основу вычисления с перерасчетом на 100.

б) Измерения:

1. Поднятием сосуда с жидкостью переводят все 100 см.³ набранного газа в открытую пипетку с едким кали, причем следят, чтобы жидкость

¹⁾ Ср. Mitteilungen № 20. Die Technische Gasanalyse, 2 (Ausführung der Analyse). Изд. Wärmestelle Düsseldorf, 1922 г.

только-только вступила в капилляр; после того газ возвращают в измерительную бюретку, закрывают кран пипетки с едким кали, выравнивают высоты поверхностей жидкости по высоте ее в бюретке и отмечают это положение. Разница между прежней высотой уровня и теперешней, т.е. уменьшение объема дает содержание двуокиси углерода. Описанную операцию повторяют несколько раз, пока не получится полного совпадения в отчетах: только тогда можно быть уверенным, что поглощение было полное. Растворы, у которых полное поглощение начинает совершаться очень медленно, должны быть заменены свежими. Таким же образом ведется исследование газа, оставшегося после предыдущего поглощения, притом в нижеследующем порядке:

2. Определение тяжелых углеводов над дымящей серной кислотой или бромом с последующей абсорбцией над едким кали; далее измерение и отчет.

3. Определение кислорода в пипетке с пирогаллолом или фосфором или же кислой сернистонариевой солью (NaHSO_3); затем отчет.

4. Определение окиси углерода над полухлористой медью: сначала над менее свежим, затем над возможно более свежим раствором (в случае кислого раствора, еще раз над едким кали); после того отчет.

О приготовлении жидкостей, их особенностях и пользовании ими см. на стр. 488 и 489.

Способ пользования стеклянкой с жидкостью (уравнительной стеклянкой) и перевода газа туда и обратно один и тот же для всех пипеток и соответствует тому, который описан выше для пипетки с едким кали: надо только открыть кран над соответственной пипеткой, держа закрытыми краны всех остальных пипеток. При переводе газа в тот или другой поглотитель необходимо самым тщательным образом следить за тем, чтобы поглощающие жидкости не выходили за метки в капиллярный кран. Целесообразнее всего каждый раз, при введении газа в пипетку, ставить стеклянку на верхнюю полку прибора, а при обратном направлении в бюретку — на нижнюю; резиновую трубку держат пальцами в левой руке и постепенным сжиманием этой трубки заставляют жидкость передвигаться весьма медленно, пока, наконец, более сильное зажатие трубки не задержит жидкость в нужном месте. После того правой рукой закрывают кран пипетки.

Если жидкость из стеклянки или пипетки попала в соединительные капилляры или краны, то по окончании работы и соответствующей разборки их необходимо основательно прочистить в воде. Осадки полухлористой меди удаляют промыванием концентрированной соляной кислотой и последующим тщательным прополаскиванием водой. В качестве смазки для кранов с успехом применяют сваренную смесь из ланолина с небольшим количеством пчелиного воска или размешанный в воде коллоидный графит. Кран над дымящей серной кислотой смазывается не жиром, а этой же кислотой. Краны следует, по возможности, каждый день повертывать, чтобы предупредить заедание, которое чаще всего встречается у кранов над пипетками с едким кали и полухлористой медью. Если обнаружено заедание, не следует пытаться открывать краны силой;

их надо положить в сосуд с водой, которую постепенно доводят до кипения; после того осторожным постукиванием деревяшкой о дно (пробку) крана стараются его вытолкнуть. Описанный выше способ пользования прибором относится в деталях к аппарату Орса в изготовлении Пинтша, но он вполне пригоден в главных чертах не только для большинства приборов Орса других систем, но также и для системы Шмидта и Дегра.

После выделения окиси углерода, все могущие абсорбироваться составные части, согласно описанного хода анализа, уже удалены. Далее следует сжигание водорода и метана.

5. Сжигание водорода и метана. Для сжигания над накаленной платиной, как это делается в аппарате Газе (см. рис. 191 на стр. 494) необходимо, смотря по содержанию в исходном газе H_2 и CH_4 , применять различные в процентном отношении количества газового остатка, притом тем меньшие, чем выше предполагается содержание H_2 и CH_4 . В этом случае приходится соответственно повышать количество прибавляемого воздуха.

Следующая таблица дает приблизительные количества CH_4 и H_2 , содержащиеся в двух газах, также те количества последних, которые необходимо брать для их сжигания и, наконец, количество требующегося воздуха.

Род газа	Неабсорбированный остаток газа в объеме. %/о/о	Содержащий в объемных %/о/о		Для сжигания в объемных %/о/о	Для сжигания этого количества требуется количество воздуха в объемных %/о/о
		H_2	CH_4		
Генераторный газ или смешанный	около 65—75	2—20	0—4	ок. 40—60	около 40—70
Водяной газ	„ 50—55	45—50	0—8	„ 25	„ 75—80

С помощью стеклянки с жидкостью вытесняют из бюретки остаток газа до размеров, какие имеются в виду использовать, при этом излишек или выпускают через пропускной кран наружу, или переводят в абсорбционный сосуд A_1 , если желают этот излишек использовать для повторного опыта. Затем точно отсчитывают оставшееся в бюретке количество газа и переводят его в сосуд для сжигания V . Далее, открыв проходной кран, всасывают в бюретку приблизительно требующееся количество воздуха, точно его отсчитывают и медленно вводят в сосуд для сжигания; одновременно быстро вертят ручку динамо, чтобы раскалить платиновую проволоку в V .

После повторного перекачивания туда и обратно (необходимо следить за тем, чтобы не было тока в то время, когда вода доходит до платиновой проволоки) сжигание заканчивается. Убеждаются в этом, сравнивая несколько отсчетов. Кран трубки для сжигания следует, конечно, после окончательного отвода газа, закрывать.

Если при повторении соответствующей операции в объеме не происходит никакого изменения, то последовательно переводят для погло-

щения в A_3 или A_2 образовавшуюся при сжигании CO_2 и наличный еще O_2 , каждый раз отмечая отсчетом уменьшение объема в бюретке. После этого уже имеются все данные для вычисления состава газа, а именно:

1. Сокращение объема (контракция) C , т.-е. разность между суммой объемов использованного при сжигании остатка газа и добавленного воздуха, с одной стороны, и объемом после сжигания с другой;

2. количество K образовавшейся двуокиси углерода;

3. количество S_2 избыточного кислорода. Если окажется, что кислород уже весь израсходован, то сжигание необходимо повторить, так как оно, по всей вероятности, было неполным. Путем вычитания избыточного O_2 из кислорода, имевшегося в примененном количестве воздуха (21 объемн. %) получается использованный кислород S .

Для вычисления служат приведенные на стр. 490 уравнения или расчеты в примере 5.

В аппарате Орса, изготовляемом Пинтшем, газы сжигают над окисью меди. Последняя перед началом анализа должна быть достаточно окислена воздухом или кислородом, а трубочки для сжигания и капилляры—наполнены азотом. После поглощения CO_2 , C_nH_m , O_2 и CO сжигание совершается следующим образом:

Когда трубочки для сжигания достаточно разогреты, открывают кран заборной пипетки, наполненной раствором поваренной соли (чтобы, вследствие расширения воздуха, не нарушилась герметичность соединений, и не получилась из-за этого утечка газа), накаливают трубочку до красна, медленно переводят газ (в течение от 8 до 10 минут) в указанную пипетку; дают ему здесь остыть (для лучшего охлаждения трубочку для сжигания обрызгивают водою); засасывают газ в измерительную трубку и отсчитывают. Разница между отсчетом до и после сжигания дает количество водорода. После того направляют газ для абсорбции углекислоты в пипетку с едким кали. Сжигание и поглощение едким кали повторяют до установления постоянного объема.

При фракционированном сжигании H_2 трубочку для сжигания нагревают маленьким пламенем бунзеновской горелки до $250^\circ C$ и газ пропускают согласно только что описанного; затем его охлаждают и, после возвращения в измерительную трубку, производят отсчет. Уменьшение объема соответствует количеству водорода.

Подсчет результатов анализа.

Примеры: Способ записи и вычисления анализов виден из следующих примеров.

а) Генераторный газ.

ПРИМЕР 1.

Генераторный газ из каменного угля; в генератор подводится водяной пар; сжигание H_2 и CH_4 произведено накаленной платиновой спиралью.

	Положение в измерительной бюретке в см ³	Убыль в см ³	% составной части газа
Отмерено для анализа	100,0	—	—
После поглощения едким кали	96,0	4,0	4,0 CO ₂
„ поглощения дымящей серной кисло- той, затем едким кали	95,7	0,3	0,3 C ₂ H ₄
„ поглощения пирогаллолом	95,7	—	—
„ поглощения аммиачным раствором полухлористой меди	68,7	27,0	27,0 CO
Остается	68,7	—	—
Из этого остатка отмерено	33,0	—	—
Добавлено воздуха до	70,0	—	—
т.-е. 70—33=37 см ³ воздуха.			
После сжигания над накаленной платиновой спиралью	62,8	7,2	—
После абсорбции едким кали	61,3	1,5	—
Вычисление содержания CH ₄ и H ₂ : 1,5 см ³ CH ₄ в использованном для сжигания остатке газа и, тем самым, $1,5 \cdot \frac{68,7}{33}$	—	—	3,1 CH ₄
1,5 см ³ CH ₄ дают 3 см ³ сокращения объема. Из убыли 7,2 на H ₂ приходится, сле- довательно, 7,2—3=4,2	—	—	—
4,2 см ³ контракции отвечают $4,2 \times \frac{2}{3} = 2,9$ водорода; следовательно во всем газе $2,9 \cdot \frac{68,7}{33}$	—	—	6,0 H ₂
Неспособного поглощаться и сгорать	—	—	59,6 N
			100

Контроль при помощи данных о расходе кислорода.

Полученный после сжигания и абсорбции едким кали остаток газа поглощается пирогаллолом, после чего положение в бюретке = 58,3. Следовательно, налицо 61,3—58,3=3,0 см³ кислорода. Применено

$$37 \cdot \frac{21}{100} = 7,4, \text{ отсюда использовано } 7,4 - 3,0 \text{ см}^3 = 4,4$$

$$1,5 \text{ см}^3 \text{ CH}_4 \text{ требуют } 2 \times 1,5 = 3,0 \text{ см}^3$$

$$2,9 \text{ см}^3 \text{ H}_2 \quad „ \quad \frac{1}{2} \times 2,9 = 1,4$$

$$\text{вместе} \quad 4,4$$

Определение, таким образом, произведено правильно.

ПРИМЕР 2.

H_2 и CH_4 сожжены накаленной окисью меди.

Генераторный газ из каменного угля; вводится водяной пар.

	Положение в бюретке в см ³	Убыль в см ³	% составной части газа
Отмерено для анализа	100,0	—	—
После поглощения едким кали	93,4	6,6	6,6% CO_2
„ „ пирогаллолом	93,0	0,4	0,4% O_2
„ „ дымящей серной кисло- той и затем едким кали	92,7	0,3	0,3% $CnHm$
„ поглощения полухлористой медью	67,8	24,9	24,9% CO
Весь остаток газа сожжен с окисью меди	49,1	18,7	18,7% H_2
Сожженный остаток газа, поглощенный едким кали	48,8	0,3	0,3% CH_4
Не поглощено и не сгорело	48,8	—	48,8% N_2
			100%

б) Продукты горения при применении вестфальского каменного угля.

ПРИМЕР 3.

	Положение в бюретке в см ³	Убыль в см ³	% составной части газа
Отмерено для анализа	100,0	—	—
Поглощение едким кали	85,0	15,0	15,0% CO_2
Поглощение пирогаллолом	80,5	4,5	4,5% O_2

В отходящих газах не определяют тяжелых углеводородов. Сумма углекислого газа и кислорода равна 19,5; значительного количества „несгоревшего“ быть не может.

ПРИМЕР 4.

	Положение в измерительной бюретке в см ³	Убыль в см ³	% составной части газа
Отмерено для анализа	100,0	—	—
Поглощение едким кали	87,8	12,2	12,2% CO ₂
Поглощение пирогаллолом	83,4	4,4	4,4% O ₂

Сумма CO₂ + O₂ = 16,6 указывает на неполное сгорание. Еще определяют CO:

Поглощение полухлористой медью	78,6	4,8	4,8% CO

Следовательно, имеем дело с резко выраженным неполным сгоранием.

ПРИМЕР 5.

	Положение в измерительной бюретке в см ³	Убыль в см ³	% составной части газа
Отмерено для анализа	100,0	—	—
Поглощение едким кали	84,0	16,0	16,0% CO ₂
„ пирогаллолом	80,2	3,8	3,8% O ₂
„ полухлористой медью	80,0	0,2	0,2% CO

Степень неполноты сгорания неясна. Повторяют анализ. Поглощения полухлористой медью производить не надо. Вместо этого сжигают весь оставшийся от определения кислорода газ над окисью меди (см. стр. 492).

ПРИМЕР 6.

	Положение в измерительной бюретке в см ³	Убыль в см ³	% составной части газа
Отмерено для анализа	100,0	—	—
Поглощение едким кали	84,0	16,0	16,0% CO ₂
„ пирогаллолом	80,2	3,8	3,8% CO ₂
Остаток газа, сожженный над CuO и абсорбированный потом едким кали	79,2	1,0	1% несгоревш.

Здесь неполнота сгорания выступает гораздо отчетливее, чем при отдельном определении окиси углерода.

Литература по газовому анализу.

- W. Hempel. Gasanalytische Methoden 4. Издание Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn, 1913 г.
 Cl. Winkler. Lehrbuch der technischen Gasanalyse 4. Изд. Leipzig, A. Felix, 1919 г.
 B. Neumann. Gasanalyse und Gasvolumetrie. Leipzig, S. Hirzel, 1901 г.
 H. Bunte usf. Zum Gaskursus.—Manuskriptdruck zu beziehen durch Gasinstitut i. B. Там же особенно работа с бюреткой Бунте.
 W. Hempel. Artikel „Gasanalyse“ im Ergänzungswerk zu Muspratts Encyclopädischem Handbuch der techn. Chemie I. 1. стр. 211—247. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn, 1917 г.
 Travers-Estreicher. Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig, F. Vieweg u. Sohn, 1905 г. Исключ. для научных работ.

Определение влажности газа.

Состав газовой пробы в том виде, как она была взята описанным выше путем, не совсем точно отвечает настоящему составу газа в месте заборки пробы, так как постоянно содержащиеся в газе пары смолы и бензольного характера масел, а также большая часть водяных паров (так назыв. „влажности газа“), вследствие охлаждения, конденсируются в заборной трубке и либо стекают обратно в газопровод, либо оседают на фильтре и в „запорной“ жидкости прибора. В анализ, следовательно, поступает только так называемый „сухой газ“. Совершенно сухим он, однако, не является, но все еще содержит некоторое количество водяного пара, которое соответствует степени насыщения при температуре помещения, где производится исследование. Но, так как водяные пары распределяются пропорционально на все составные части, то полученные в объемных процентах их количества соответствуют составу сухого газа. Все-же, при количественных измерениях газа следует определять и содержание влаги. Правильное проведение анализа с аппаратом Орса не так-то легко, и мало кто, не исключая даже химика с большим опытом, может похвастать безупречной работой. Учебники и т. п. указания не приносят пользы в достаточной степени; самое главное—это практическое изучение вопроса в хорошо устроенной лаборатории газового анализа, где были бы твердо усвоены требуемые приемы и познания. Неопытная работа особенно проявляет себя при определении окиси углерода (CO) и тяжелых углеводородов (C_nH_m).

Между данными анализа топлива и составом получающегося из него генераторного газа или образовавшимися при полном или неполном сгорании продуктами горения существуют определенные математические соотношения. Они установлены инж. Нейманном¹⁾ (Ob. Ing. G. Neumann). Для уверенности следует проверить, находятся ли вообще найденные результаты анализа в практически возможных отношениях.

¹⁾ Cp. Mitteilungen № 28. Formeln für die Kontrolle der Gaszusammensetzung bei Verbrennungs- und Vergasungsvorgängen und für die Berechnung der Luft und Abgasmengen. Wärmestelle. Düsseldorf. 1922 г.

3. Самодействующие газоанализаторы.

Значительное облегчение в наблюдении за производством дает применение самодействующих приборов для исследования газа. Они во всякое время дают обслуживающему производству персоналу указание на качество газа или степень его сжигания, тотчас-же отмечают всякое изменение, благодаря чему является возможность путем соответственных мероприятий быстро устранять дефекты. Показаниями приборов руководствуются при обслуживании генераторов и установлении режима топки. Стремление радиоанализировать тепловое хозяйство вызвало к жизни целый ряд таких самодействующих приборов, которые заполнили рынок. Из них мы опишем только некоторые, вполне оправдавшие себя на практике. Автоматические газоанализаторы, однако, не в состоянии заменить приборы для ручного лабораторного анализа. Последние остаются незаменимыми в отдельных случаях контроля производства. Введение самодействующих приборов, сделало, однако, возможным ограничение применения все-же мешкотного ручного способа, оставив его в качестве контрольной и дополняющей показания автоматических аппаратов меры. По способу своего действия автоматические газоанализаторы могут быть разбиты на следующие группы:

- а) приборы, действующие на основе химических реакций;
- б) основанные на принципе физики и
- в) электрические приборы.

В то время, как работа „химических“ аппаратов совершается периодически, и данные получаются через равномерные промежутки времени, все остальные как „физические“, так и „электрические“ приборы, дают непрерывные показания.

Определение состава газа непосредственно в газопроводе таким, приблизительно, образом, как это делается при измерении температур, невозможно, вследствие высокой температуры газов, содержания в них водяных паров, а также, вследствие загрязнения их сажей, пылью и смолой. Поэтому, газовую пробу приходится засасывать в анализатор из канала через какое либо ответвление с помощью водоструйного насоса, маленького вентилятора или другого рода соответствующего приспособления. Необходимо следить за тем, чтобы соединения были всюду герметически пригнаны—во избежание просачивания воздуха. Почти все аппараты весьма чувствительны к загрязнениям, а потому газ до поступления в анализатор должен быть тщательно профильтрован. Еще следует иметь в виду, что описываемые аппараты требуют чрезвычайно аккуратного ухода. На стекольных заводах они часто очень скоро портятся от вредного действия пыли.

а) Приборы, действующие на основе химических реакций.

Приборы, определяющие только двуокись углерода.

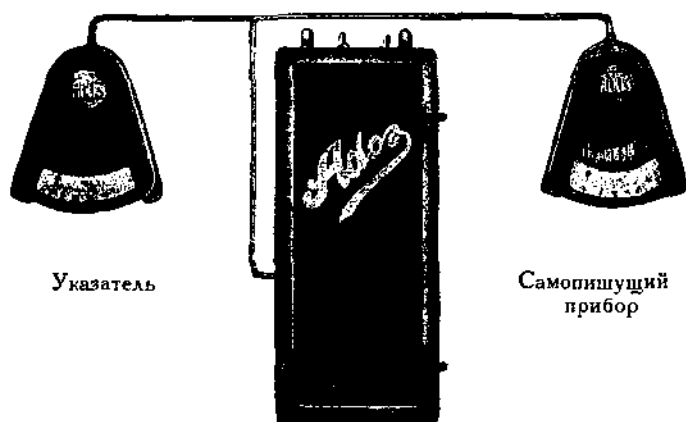
Все эти приборы работают по одному общему для всех принципу, который вполне сходен со способом, применяемым на аппарате Орса. Из измерительного сосуда вводится определенное количество исследуемого газа

(большой частью 100 см.³) в наполненный едким кали сосуд. После того, как в последнем поглощено все количество CO_2 , остаток газовой пробы вновь переводят в тот-же или другой измерительный сосуд. Разница между изме-

ренным количеством газа и остатком соответствует содержанию CO_2 ; самопишущее приспособление отмечает это содержание на диаграммной ленте.

Наиболее употребительными химически действующими приборами являются:

„Адос“ („Ados“), выпускаемый фирмой „Ados“ G. m. b. H. в Аахене (рис. 194 и 195).



Прибор для исследования

Рис. 194. Прибор „Адос“ для исследования отходящих газов. Модель FAZ с измерителем и регистрирующим аппаратом.

Прибор для исследования газа А.

1. Водоструйный насос.
3. Водоприемник.
5. Кран для впуска воды.
6. Трубка для подвода воды.
7. Сосуд с гидравлическим напором.
8. Сифонная трубка.
10. Шарообразный сосуд с „запорной“ жидкостью.
11. Измерительный сосуд.
14. Капилляры.
15. Сосуд для поглощения.
16. Шарообразный сосуд с „запорной“ жидкостью.
17. Подъемная трубка.
18. Перегородка.
22. Сосуд с жидкостью.
23. Сосуд для всасывания.
25. Сливная трубка.
- 33/34. Запорные вентили.
39. Указатель или регистрирующий прибор.
40. Регулятор.
42. Вход газа.
43. Запорный сосуд.
44. Сосуд для регулирования уровня едкого кали.
45. Трубки для стока.
- 4, 9, 12, 13, 19, 21, 24, 27, 29, 30, 31, 37, 38, 46, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54—трубопроводы, трубки, соединения трубок.

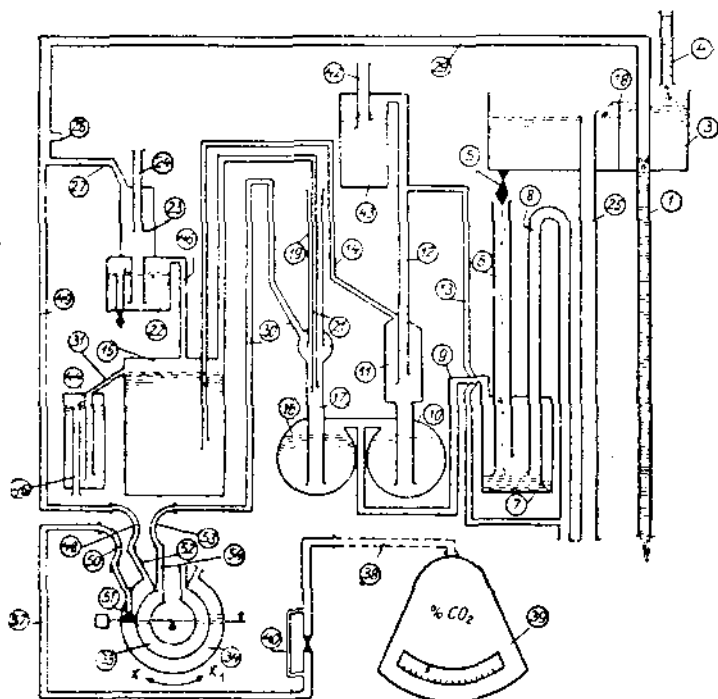


Рис. 195. Схема прибора „Адос“, модель FAZ с указателем и регистрирующим аппаратом.

„Гефко“ („Gefko“), изготавливается фирмой „Gefko“ Gesellschaft für Kohlenersparnis, Berlin. W. 15 (рис. 196).

„Дебро“ („Debro“), прибор фирмы Apparatebauanstalt Paul de Bruyn, G. m. b. H., Düsseldorf 59 (рис. 197).

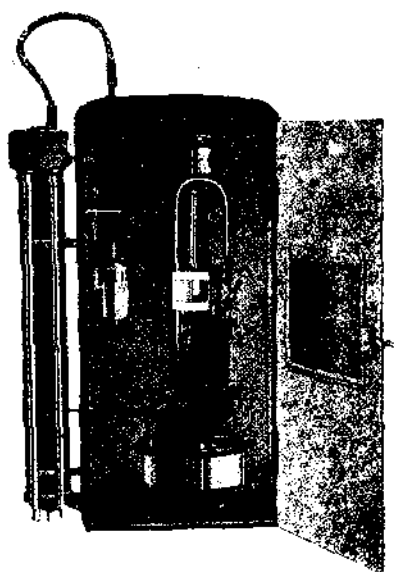
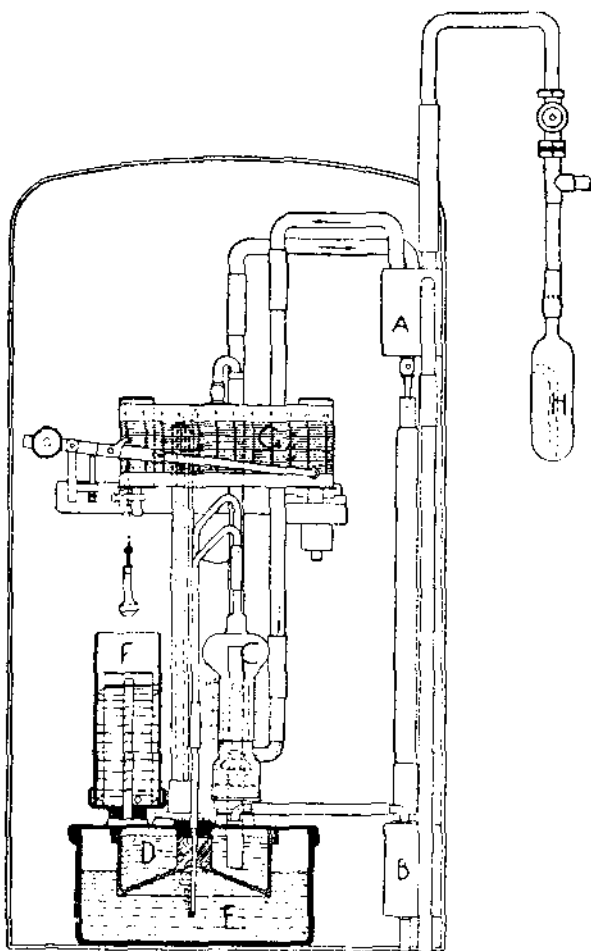


Рис. 196. „Гефко“—аппарат.

Нет необходимости приводить описание прибора, так как выпущенные данной фирмой проспекты и каталоги дают его со всеми подробностями.

Приборы, показывающие содержание двуокиси углерода и горючих составных частей газа.

Единственным основным на химическом действии аппаратом, который кроме CO_2 определяет еще и содержание горючих составных частей газа (CO), является „Дуплекс-Моно“ („Duplex-Mono“) фирмы Майгак (H. Maihak) в Гамбурге (рис. 198). Этот прибор представляет собою дальнейшее усовершенствование простого аппарата „Моно“ для определения углекислого газа и отличается от него тем, что имеет приспособление для сжигания горючих составных частей.



Всасыватель с верхней и нижней камерой А.
Гидравлический напор В.
Сосуд с измерительной жидкостью D.
Сосуд с едким кали Е.
Колокол F.
Самопишущий прибор G.
Контрольный сосуд с водоотделителем H.

Рис. 197. Прибор „Дебро“.

Рис. 199 дает в схематическом виде представление о способе работы Дуплекс-Моно, причем указанное на рис. 199а положение представляет аппарат при исследовании только CO_2 , а на рис. 199 б при определении как горючих частей, так и CO_2 . Из измерительного сосуда *A* отмеренная газовая проба попадает через ртутный переключатель *B* в наполненный едким кали сосуд для поглощения *D*. После того, как там поглотилась двуокись углерода, остаток газа переводится во второй измерительный сосуд *E*. Получившееся уменьшение объема регистрируется переключателем *B* остаток газа всасывается в наполненную окисью меди и накаливаемую электрическим током трубку *C* из кварцевого стекла. Здесь содержащиеся в пробе горючие газы сгорают в CO_2 и водяной пар с тем кислородом, который содержится в окиси меди и освобождается при накаливании. Эта двуокись углерода, как и ранее определявшаяся (положение а) поглощается в сосуде *D* едким кали. Водяной пар конденсируется и выделяется. Все, что после сжигания осталось, измеряется во втором измерительном сосуде *E*. Полученное уменьшение объема, равное сумме объемов CO_2 и горючих составных частей, регистрируется (рис. 198).

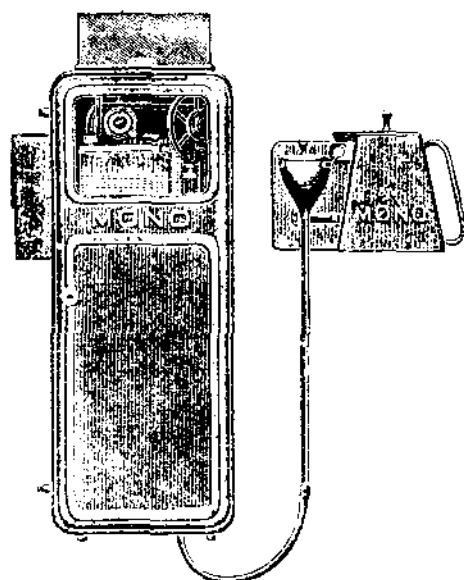
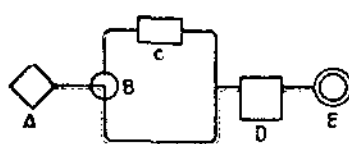
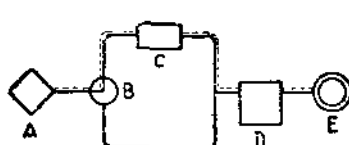


Рис. 198. Прибор „Дуплекс-Моно“



Определение углекислоты



Определение горючих газов

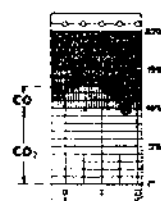
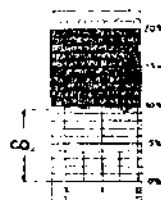


Рис. 199. Схематическое изображение работы „Дуплекс-Моно“

Так как исследование совершается попеременно, то только на CO_2 , то на CO_2 и горючую часть газа, то разница в длине двух друг за другом следующих на диаграмме линий дает количество горючих. Рис. 200 представляет отрезок ленты самопишущего прибора Дуплекс-Моно, на которой отмечен состав отходящих газов стекольной ванной печи.

Действие и, вообще, все движения описанных аппаратов (всасывание газовых проб, перегонка газа из одного сосуда в другой, измерение объемов) производятся с помощью напора воды из водопровода, сжатого воздуха или электрического тока. Управление отдельными движениями производится с помощью очень остроумного устройства, состоящего из целого ряда соответствующих механизмов и сильно усложняющего конструкцию аппарата.

Помимо необходимых для измерения, поглощения, регулирования и записывания результатов основных приспособлений, требуются еще второстепенные для взятия пробы газа, его охлаждения, фильтрования и высушивания; далее для очистки воды, для наполнения аппарата едким кали и т. д. Для действующего электричеством Дуплекс-Моно необходимы, кроме того, еще источник энергии и проводка.

Подробное описание действия и пользования различными приборами было бы здесь затруднительно. Мы отсылаем по этому поводу к печатным проспектам соответствующих фирм.

Один анализ продолжается, обыкновенно, от 2 до 6 мин., что в час дает 10—30 определений. Некоторые приборы работают еще быстрее. Несмотря на сложность своего устройства, указанные приборы, благодаря очень тщательному, основанному на многолетнем производственном опыте, исполнению, работают, при должном наблюдении, годами без перебоев и с удовлетворительной точностью.

Главнейшие недостатки всех химически действующих газоанализаторов не могут быть совсем устранены; их можно только несколько смягчить. Они заключаются в следующем:

• Применяемые растворы со временем насыщаются или разлагаются и должны, поэтому, часто возобновляться.

Вследствие длительности анализов, показания аппаратов отстают от состава газов в данный момент.

Пользование прибором на расстоянии невозможно, он должен, следовательно, устанавливаться вблизи места заборки пробы.

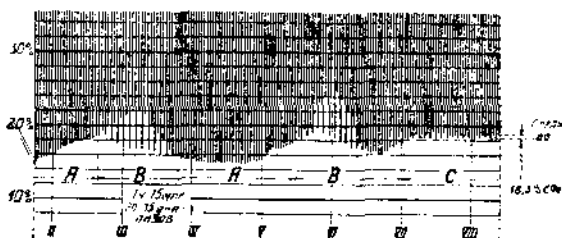
Наконец, все аппараты более или менее портятся и весьма чувствительны, а потому требуют за собой серьезного ухода, который не может быть поручен кому бы то ни было, а только людям, обученным и относящимся к делу с интересом.

в) Газоанализаторы, в основе действия которых положены физические свойства газов.

1. Приборы, работающие на принципе плотности газа.

Удельный вес углекислого газа больше уд. веса воздуха, а потому уд. вес газа будет тем больше, чем выше в нем содержание двуокси углерода.

Газоанализатор Крелль-Шультце (Krell-Schultze) определяет разницу в весе между столбом газа и таких же размеров столбом воздуха при помощи микроманометра, показание которого является, таким образом, мерилем содержания CO_2 . Разница в весе, естественно, очень мала



А—избыток воздуха } потери { через свободное тепло
В—недостаток воздуха } горючего { „ связанное „
С—правильные количества воздуха и состав газа: хорошее использование топлива.

Рис. 200. Диаграмма отходящих газов в стекльной ванной печи.

(1 литр воздуха при 0° и 760 мм. давления весит 1,293 гр., 1 литр углекисл. газа—1,977 гр.), так что подобные газовые весы должны иметь большую чувствительность.

Ранарекс (Ranarex).

Наибольшую подъемную силу дает представленный на рис. 201 измеритель плотности газа Ранарекс, фирмы А. Е. Г., у которого измерительные силы увеличиваются благодаря применению энергии мотора. Способ действия измерительной камеры Ранарекс схематически представлен на рис. 202.

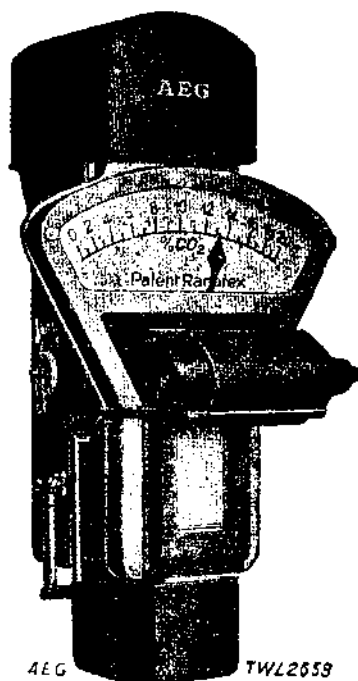


Рис. 201. Измеритель плотности газа „Ранарекс“.

Маленький электромотор вращает на оси 3 колесики с лопастями 1 и 2, вследствие чего входящие в 4 и выходящие в 5 газы приобретают очень сильное вращательное движение, которое на снабженном крыльями измерительном колесике 6 вызывает момент вращения, величина которого растет не только с удельным весом газа, но также и с квадратом скорости. В другой измерительной камере такого же рода приводится в совершенно такое же движение окружающий атмосферный воздух. Сообщаемые обоим измерительным колесикам моменты вращения относятся между собой как соответствующие удельные веса газа и воздуха. Это отношение может служить мерилом содержания в газах двуокиси

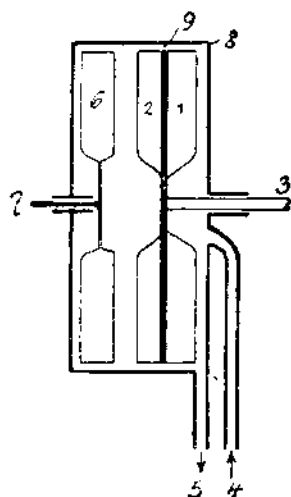


Рис. 202. Схема измерителя плотности газа. Ранарекс.

углерода. При помощи простого механического сцепления между осями обоих измерительных колесиков названное отношение передается на шкалу. Содержание CO_2 регистрируется, кроме того, еще наглядным образом путем ежеминутного продырявливания бумажной ленты. Показание может быть передано на расстояние (напр., в производственную контору) при помощи электромагнитной передачи. Для надлежащей работы аппарата весьма важна хорошая предварительная очистка отходящих газов от пыли и водяного пара, присутствие которых может сильно влиять на удельный вес испытуемого газа. Необходимые для этого приспособления прилагаются к прибору. Горючие газы (окись углерода и водород) не могут быть определены с помощью приборов, действующих на только что описанном принципе.

2. Газоанализаторы, действие которых основано на принципе вязкости протекающей среды. Соединенное общество для изготовления приборов в Карлсруэ (Union Apparatebaugesellschaft m. b. H., Karlsruhe) изготовляет самодействующий прибор, принцип действия которого основан на следующем: Углекислый

газ, обладая, меньшей вязкостью (внутренним трением), чем воздух, протекает быстрее его через капилляр (узкую трубку); в тоже время, CO_2 , будучи тяжелее воздуха, медленнее вытекает через проделанное в жести узкое отверстие. Если, теперь, пропускать через пространство между капилляром и суженным отверстием содержащий двуокись углерода газ, то в данном месте абсолютное давление будет больше (разрежение меньше), чем в случае воздуха. Полученная разница, соответствующая содержанию CO_2 , измеряется манометром и регистрируется самопишущим приспособлением. Простой принцип, этого прибора и его несложная конструкция выгодно выделяет его по сравнению с химически действующими аппаратами. Та же самая фирма недавно выпустила на рынок измерительный прибор ¹⁾ для определения CO_2 и CO .

с) Электрические газоанализаторы.

Двуокись углерода обладает, прибл. на 40%, меньшей теплопроводностью, нежели другие составные части газов. На этом свойстве основан следующий способ определения содержания углекислого газа (рис. 203). Если в металли-

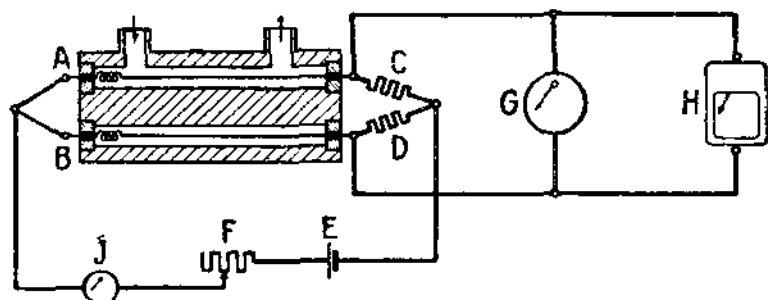


Рис. 203. Измерительная установка для исследования дымовых газов электрическим способом (Сименс и Гальске).

ческой трубке, наполненной исследуемым газом, укрепить тонкую платиновую проволоку (при А) и накаливать ее электрическим током определенной силы; то она окажется нагретой тем сильнее, чем больше содержание CO_2 , ибо теплопроводность последней меньше (CO_2 отводит от проволоки меньше тепла), чем других газов. Но с изменением температуры меняется также электрическое сопротивление проволоки. Это сопротивление сравнивается с помощью часто применяемого в электротехнике мостика Уитстона с сопротивлением установленной в атмосфере воздуха проволоки (при В). Разница дается непосредственно на гальванометре G, градуированном в ‰ двуокиси углерода. В любом месте может еще быть приспособлен действующий на расстоянии измеритель H или регистрирующая установка.

К аппарату для определения углекислого газа имеется возможность установить дополнительный прибор для определения содержания горючих газов. Последние сжигаются над накаливаемой электричеством платиновой проволокой, причем платина действует каталитически, ускоряя процесс

¹⁾ R. Dünkel. Ein neues Messgerät zur Registrierung von CO_2 und CO auf physikalischer Grundlage. Das Gas u. Wasserfach, München, 1924 г., вып. 15, стр. 197.

сжигания. Необходимое для сгорания небольшое количество кислорода, большей частью, находится в отходящих газах, но для надежности еще вводится через небольшое отверстие определенное незначительное количество воздуха, которое учитывается при градуировании прибора. Наступающее, вследствие процесса горения, увеличение температуры проволоки увеличивает ее электрическое сопротивление, которое может быть измерено тем же способом, как это делается у прибора для испытания на двуокись углерода.

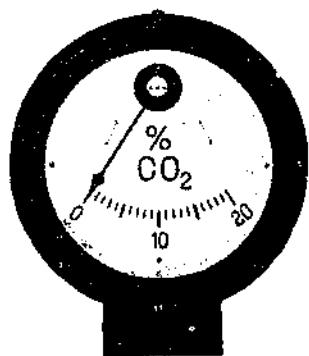
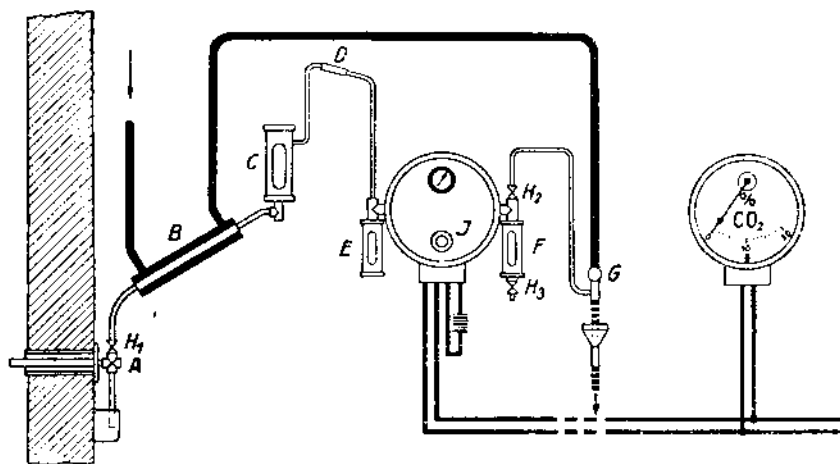


Рис. 204. Приемник электрического прибора для испытания газа Сименс и Гальске.

Этот, крайне простой по форме, аппарат (рис. 204) изготавливается фирмой Сименс и Гальске, в Берлине. Его недостатком, с теоретической точки зрения, является то, что при наличии свободного водорода, прибор показывает меньшее, чем то на самом деле есть, процентное содержание CO_2 . Высокая теплопроводность водорода в большей или меньшей степени маскирует более низкую теплопроводность двуокиси углерода. Опасность в этом случае ошибочного заключения об избытке в отходящих газах воздуха вместо



А. Место заборки пробы газа.	Д. Дроссельная катушка.	$\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$ Краны.
В. Холодильник.	Е. Тонкий фильтр.	Ж. Сопротивление.
С. Грубый фильтр.	Ф. Манометр.	
	Г. Водоструйный насос.	

Рис. 205. Схема установки для определения содержания CO_2 .

фактического его недостатка, исключена, благодаря указанию дополнительного приспособления для несгоревших газов. Кроме того, свободный водород встречается в отходящих из печей газах в очень редких случаях, притом в ничтожных, имеющих временный характер, количествах, так что указанный недостаток практически не имеет значения.

В виду того, что всякий налет на проволоке сажи или других выделений влияет на степень ее теплопроводности, вследствие чего правильность показаний нарушается, следует тщательно фильтровать отходящие газы (рис. 205).

Установка автоматических газоанализаторов.

Для облегчения наблюдения за производством самодействующие приборы стали вделывать в различные места самой печи. Считается вредным недостатком слишком высокое содержание в генераторном газе двуокиси углерода (CO_2) и соответственно слишком малое CO . Наоборот, в отходящих газах такое отношение компонентов указывает на экономичность сжигания. А потому, вопреки до сих пор принятым взглядам, следовало бы в свежем газе особенное внимание уделить содержанию CO_2 , а в отходящем — определению несгоревших составных частей. Это необходимо иметь в виду при выборе приборов.

По поводу всего остального можно найти сведения в изданных отдельными фирмами, подробных указания относительно установки и обслуживания приборов. Во время работы у стеклоплавильных печей приборы особенно страдают от загрязнения пылью, сажей, смолой и т. д. Поэтому, помимо указанного фильтрования газов, следует обращать серьезное внимание на способ установки заборной трубки в газовом канале (См. рис. 206).

Заборная трубка *a* всегда должна быть введена в газовый канал сверху и вертикально. Ее конец следует срезать косо, причем так установить, чтобы более длинная сторона была направлена против течения газа и защищала входное отверстие от проникания в трубку летучей пыли и т. п. Пробки *c* и *d* служат для прочистки трубки во время действия. Само собой разумеется, что герметичность установки должна быть предметом особенной заботливости, дабы предупредить просасывание постороннего воздуха. Так как возможность образования неплотностей растет с длиной наборных трубок и их соединений, то полезно делать их возможно короче.

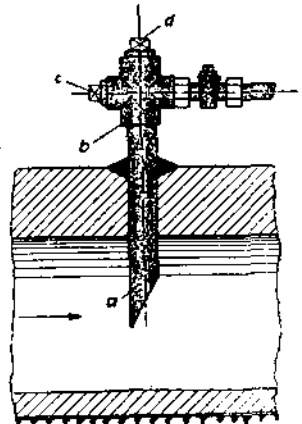


Рис. 206. Установка трубки для заборки газа.

4. Содержание влаги в газах.

Причины и действие влажности газа.

Каждый получаемый в генераторах газ содержит большие или меньшие количества водяных паров, которые отмечаются как влажность газа (см. стр. 372—377). Источником последней является как сырость топлива, так и выделяющаяся из него при горении вода; кроме того влажность газа происходит от вводимых вместе с воздухом в генератор паров, поскольку последние не разлагаются в процессе газования. Особенно много, нередко, вдувается избыточных паров при применении парового дутья ¹⁾. Повышение влажности газа может, наконец, происходить также от вдуваемого в генератор через

¹⁾ См. главу „Производство газа“, а также Le Chatelier, die industrielle Heizung, перевод В. Finkelstein, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig. 1922 г. стр., 284.

шуровочные отверстия пара, который, в данном случае, как известно, применяется, чтобы препятствовать выбиванию через эти отверстия газа во время шурования (см. стр. 413); этот пар может проникать и более продолжительное время, а не только во время шурования, если он, вообще не плотно закрыт.

Анализ выработанного газа при помощи прибора Орска, как он описан выше (см. стр. 493—498), дает состав газа в приблизительно сухом состоянии. Большая часть содержащихся в газе паров конденсируется, вследствие охлаждения в заборном трубопроводе, а также в запорной жидкости аппарата и, поэтому, не улавливается. Для оценки газа, однако, очень важно знать его влажность, ибо последняя понижает его качество. Вред от влажности заключается, прежде всего, в понижении температуры горения, затем уменьшении коэффициента полезного действия, а отсюда, и в понижении выхода стекла на единицу топлива.

В то время, как, напр., при маловлажном газе от каменного угля или брикетов, даже при неблагоприятном его составе, работа каждой плавильной печи может идти без особенных перебоев, трудно с очень влажным газом из сырого бурого угля получать нужные для плавки температуры, если даже анализ газа в сухом виде показывает удовлетворительные результаты, и газ предварительно подогрет до высокой температуры. Страдает, как ниже указывается, качество стекла, да, к тому, расход топлива в сравнение с выходом изделий становится необычно высоким.

Понижение температуры горения обусловлено, прежде всего, уменьшением теплопроизводительности горючего, вследствие содержания водяных паров. Пары воды, подобно азоту, не участвуют в процессе горения; они разбавляют газ и тем уменьшают содержание в куб. метре газа горючих составных частей.

Пример. Газ дает при анализе в сухом состоянии следующее содержание горючих частей в объемных процентах:

$$\text{CO} = 23,6; \text{CH}_4 = 2,7; \text{C}_m\text{H}_n = 0,5; \text{H}_2 = 13,9$$

Низшая теплотворная способность сухого газа составляет $H_u = 1380 \text{ кал./м}^3$. Газ содержит 160 гр. = 200 литр. водяного пара на м^3 сухого газа (1 гр. пара = ок. 1,25 литр. при 0°Ц и 760 мм. рт. ст.), т. е. в 1 м^3 влажного газа находится только $1000 : 1200 = 0,833 \text{ м}^3$ сухого газа, или в 1200 литрах влажного газа находится сухого 1000 литров. Содержание горючих составных частей во влажном газе, поэтому:

$$\begin{aligned} \text{CO} &= 0,833 \cdot 23,6 = 19,7; & \text{CH}_4 &= 0,833 \cdot 2,7 = 2,25; \\ \text{C}_m\text{H}_n &= 0,833 \cdot 0,5 = 0,42; & \text{H}_2 &= 0,833 \cdot 13,9 = 11,6 \end{aligned}$$

Теплотворная способность уменьшается приблизительно на 230 кал. и равна для влажного газа 1150 кал./м^3 . Образующаяся при горении теплота должна нагреть до температуры воспламенения не только продукты горения сухого газа, но также и влагу, т. е. распределиться на больший вес, отчего температура становится ниже.

К тому еще прибавляется то обстоятельство, что удельная теплота водяного пара, т. е. количество тепла, потребное для нагревания единицы объема или веса на 1°Ц , выше, чем удельная теплота продуктов горения сухого газа. Благодаря этому, температура падает еще ниже.

Пример. Генераторный газ из малоценного сырого бурого угля имеет наименьшую теплотворную способность $H_u=1100$ кал./м.³ сухого газа и влажность прибл. 400 гр. на м.³ того же сухого газа. При полном сжигании с 20% избытком воздуха получается теоретически вычисленная температура ок. 1250° Ц. Если, однако, газ охладить до 30°, то из него выделится столько воды, что влажность его станет=30 гр./м.³, а теоретически подсчитанная температура ок. 1630° Ц. Температура пламени при применении остуженного газа будет теоретически на 370° Ц (практически может быть около 200—250° Ц) выше, чем при горении сырого газа. В то время, как теоретически вычисленная температура горения зависит только от теплотворной способности газа и от количества и удельной теплоты продуктов горения, на получаемую высшую температуру пламени, в действительности, оказывает также влияние отдача пламенем тепла во-время горения через лучеиспускание и благодаря теплопроводности печи, ее стенок и содержимого. Чем быстрее совершается сжигание, тем меньше тепла теряется, тем, следовательно, более высокой температуры можно достичь.

Водяные пары препятствуют получению тесного смешения горючих составных частей газа с воздухом, что необходимо для быстрого протекания больших реакций. На этом основании они также противодействуют получению высоких температур. Продолжительность плавки, а отсюда и производительность стеклоплавильных печей, сильно зависит от температуры пламени, так как зависимость передаваемого через лучеиспускание тепла выражается 4-ой степенью от абсолютной температуры. Чем влажнее, следовательно, газ, тем меньше количество добытого стекла на килограмм топлива, т. е. для получения той же самой продукции необходимо сжечь большее количество горючего.

Водяной пар вызывает, наконец, значительные потери тепла также тем, что он с более или менее высокой температурой уходит в трубу, т. е. увеличивает потерю тепла в отходящих газах. Коэффициент полезного действия топлива соответственно этому падает.

Везде, где газы разрушающим образом действуют на огнеупорный припас, они, обычно, заключают в себе жидкие составные части. В какой степени разрушение огнеупорных брусьев зависит от влажности газа и в какой от его химических компонентов, до сих пор еще не выяснено¹⁾ в достаточной степени.

Содержание влаги в генераторном газе.

Итак, из вышеизложенного следует, что одной из важнейших задач каждого руководителя производством является путем соответственных мероприятий (как, напр., правильной добавкой пара, предварительной сушкой топлива, обезвоживанием газа, экономным расходом пара для шуровочных затворов и т. д.), насколько возможно, понизить среднее содержание влажности

¹⁾ K. Endell. Ueber die Haltbarkeit feuerfester Baustoffe in der Glasindustrie. Vortrag gehalten auf der I. Tagung der „Deutschen glastechnischen Gesellschaft“ in Berlin am 23 Mai 1924. см. „Sprechsaal“ 1924 г., № 27, стр. 321—25.

в свежем газе. Нормальная влажность генераторного газа колеблется в следующих границах (считая на м.³ сухого газа при 0° Ц и 760 мм. рт. ст.).

Для газа из каменного угля	30— 60 гр.
„ „ „ буроугольных брикетов	75—150 „
„ „ „ сырого бурого угля	180—400 „

Для равномерной работы печи важно не только поддерживать среднее содержание влаги на низшем уровне, но, главным образом, следить, чтобы колебания в содержании влаги были возможно меньше. Всякое изменение влажности вызывает соответствующие колебания температуры

пламени и тем мешает равномерному ходу печи, столь важному для получения хорошего стекла.

Колебания в величине влажности зависят от неравномерной подачи добавочного пара. Меры для устранения этого явления были указаны в отделе об измерении температур (см. стр. 448). В сильной степени эти колебания зави-

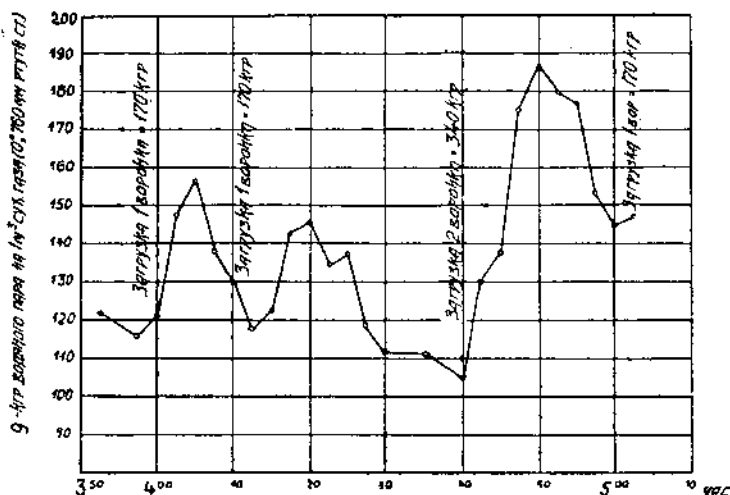


Рис. 207. Кривая влажности у неправильно загружаемого генератора.

ска загрузки генератора топливом. Последнее нередко добавляется только тогда, когда газ начинает принимать синий оттенок, т. е. когда топливо в верхних слоях совершенно высушено и большей частью обезгазилось. В этот момент, т. е. перед загрузкой топлива, газ уже более или менее сухой. От введения больших количеств мокрого топлива содержание влаги, конечно, в сильной степени поднимается. На рис. 207 дана кривая влажности газа от буроугольных брикетов из работающего на одном саксонском стекольном заводе генератора. На этой кривой отчетливо показаны подъем влажности до большого значения и неравномерность в содержании влаги, как следствие слишком продолжительных промежутков между загрузками топлива.

Особенно неблагоприятное действие производит засыпка сразу больших количеств холодного и пропитанного влагой сырого бурого угля на уже лишившихся газов горячие слои топлива: в генераторе образуется настоящий дождь, который, наряду с вредными последствиями охлаждения, временно также увеличивает влажность всего газа. Загрузка нескольких генераторов топливом одновременно также действует очень вредно и, ни в коем случае, не должна иметь места.

Содержание влаги в отходящих газах. Если влажность свежего газа зависит, главным образом, от различных факторов, имеющих место при его добыче, то абсолютные количества содержащегося в нем водяного пара отходят на задний план в сравнение с теми количествами влаги, которые освобождаются, главным образом, в результате процесса горения в печном пространстве. Их можно вычислить на основании состава газа.

Так, напр., на одном заводе, изготовляющем оконное стекло, в час сжигалось 1450 кг. каменного угля 13% влажности, причем получалось 5990 м³/час влажного генераторного газа и 12900 м³/час продуктов горения.

Количество влаги в генераторном газе распределялось следующим образом:

Водяные пары от влаги, заключающейся в угле	49 кг./час.
Неразложенный пар, вводимый с дутьем	90 "
Вода, получаемая при сухой перегонке топлива	151 "
Влажность вдуваемого в генератор воздуха для сжигания	30 "
Всего водяных паров в свежем газе	320 "
Водяные пары, получаемые в результате сжигания	958
Водяной пар во вторичном воздухе для сжигания	63 "
Вода из шихты	117 "
Всего 1458 кг./час.	

Таким образом общее количество влаги, уходящее в трубу, составляло по весу приблизительно столько-же, сколько сжигалось угля. Удельная влажность отходящих газов составляла 131 гр./м.³, считая на сухой газ ¹⁾.

Приборы для измерения влажности.

Измерения влажности таких технических газов, какие встречаются в стекольном производстве, сопряжены с немалыми затруднениями по той причине, что до сих пор все еще существуют для этого только приемы и приборы, пригодные для лабораторных целей, но не приспособленные для применения на заводах при исследовании засоренных пылью и содержащих смолу газов.

а) Прибор для определения точки росы по В. Оствальду (W. Ostwald). Прибор этот дает возможность произвести простое и достаточно точное для надобности производства определение содержания влаги. Рис. 208 изображает прибор в схематическом виде ²⁾.

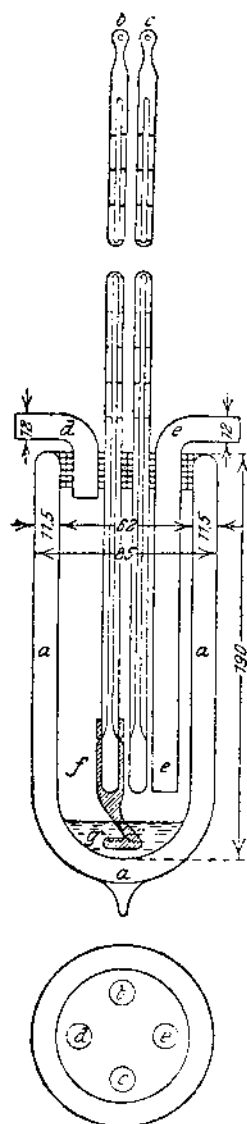


Рис. 208. Прибор для определения точки росы по В. Оствальду.

¹⁾ См. также Maurach. Der Wärmefluss. Изд. R. Oldenburg. München. 1923 г., стр. 76.

²⁾ Ср. Mitteilungen № 26 u. 62, а также Ergänzung zu Mitteilungen № 26 or 10 апр. 1923 г. Feuchtigkeitsbestimmung. Изд. Wärmestelle Düsseldorf.

Он состоит из стеклянного сосуда *a* с двойными стенками, между которыми (подобно тому, как это бывает у сосудов Дьюара) (Dewars), устроено безвоздушное пространство. Этим способом достигается хорошая тепловая изоляция. Сосуд закрыт пробкой, через которую пропущены две стеклянные трубки: *I—d* для притока газа и другая—*e*, доходящая до дна сосуда для выпуска газа; рядом же вставлены два ртутных термометра с точной, разделенной на пятые доли градуса шкалой. Шарик одного термометра *b* (влажный термометр) держат влажным при помощи опущенной в воду тряпочки; шарик другого *c* (сухой термометр) непосредственно дает существующую температуру газа *t*. Аппарат основан на принципе известного и давно уже применяемого в метеорологии для определения влажности воздуха психометра. Если проходящий через аппарат газ не насыщен водяными парами, то на шарике влажного термометра происходит испарение, а, вследствие этого, и охлаждение (охлаждение от испарения). Влажный термометр показывает тогда температуру *t_f* меньшую, чем сухой. Разница в температурах *t* и *t_f*, так назыв. психометрическая разница, тем больше, чем меньше влаги содержит газ. Испарение и охлаждение, вследствие испарения, происходит тем энергичнее, чем суше газ.

Движение газа через аппарат лучше всего совершается, благодаря действию отсасывающего приспособления, напр. водоструйного насоса; количества газов, притекающих из канала самотеком, вследствие существующего в последнем давления, большей частью, недостаточны для исследования. Скорость течения газа должна быть, по возможности,

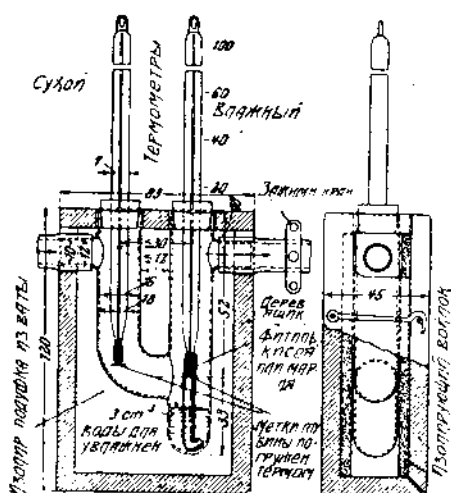


Рис. 209. U-образная трубка для измерений влажности Теплотехнического Института в Дюссельдорфе.

небольшая, но все же такого значения, чтобы содержащаяся в газе вода не конденсировалась ни до поступления в аппарат, ни в нем самом. Если газ близок к насыщению, то его защищают от охлаждения тем, что окутывают трубопровод изолирующим тепло материалом (паклей или т. п.). Регулирование скорости, а, следовательно, и температуры газа может быть произведено с помощью зажимов на резиновой трубке (уменьшение или увеличение просвета). Опытом установлено, что удовлетворительная точность получается тогда, когда психометрическая разница устанавливается посредством регулировки скорости газа, в пределах прибл. 4—10° Ц.

б) U-образная трубка для измерения влажности, предложенная Теплотехническим Институтом в Дюссельдорфе.

Изготовленный фирмой Штрёлейн и К^о (Ströhlein & C^o, Düsseldorf) прибор (рис. 209) основан в принципе на тех же процессах, что и измеритель влажности по Оствальду. Он небольшого размера, удобен в работе и приспособлен очень хорошо для производственно-технических измерений.

с) прибор для измерения влажности по проф. Негелю (Prof. Dr. Nägel).

Действие сконструированного фирмой Розенмюллер (Georg Rosenmüller, Dresden № 6) прибора (рис. 210) основывается на следующем:

Если изолируем определенный объем влажного газа от окружающей атмосферы при температуре, лежащей выше точки росы, причем так, чтобы его давление измерялось столбом ртути b барометра, и, если, затем, этот газ охладим до температуры, лежащей ниже точки росы, то давление упадет, прежде всего, вследствие охлаждения самого сухого газа, а затем также, вследствие конденсации водяных паров до той степени влажности, какая соответствует новой температуре. Из измеренных при этом температур и давлений можно вычислить исходное содержание в газе водяного пара. Аппарат дает довольно точные результаты и особенно пригоден для газов, содержащих смолу. Каждое отдельное определение требует прибл. 15 мин. времени ¹⁾.

Вычисление влажности газа.

Из психрометрической разницы $t - t_f$ может быть приближенно вычислена часть давления p_d , падающая на водяной пар, т. е. доля участия водяного пара в общем давлении влажного газа. Для этого существует такая формула:

$$p_d = p_f - 0,6 (t - t_f) \text{ мм. рт. ст. (1)}$$

Здесь p_f давление насыщенного водяного пара при температуре t_f указываемой влажным термометром, т. е. давление пара в насыщенном им при t_f °C пространстве. Во всех употребляемых таблицах, где приведены цифровые данные, касающиеся свойств пара ²⁾, даны величины зависимости температур

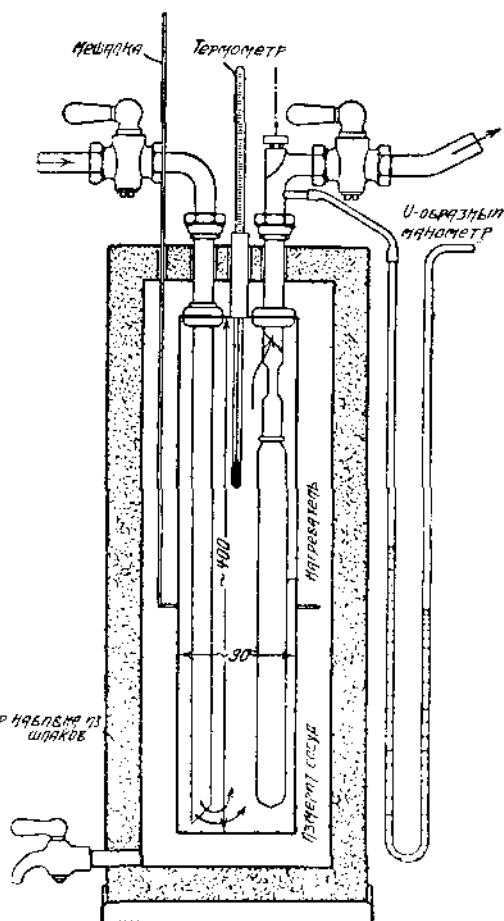


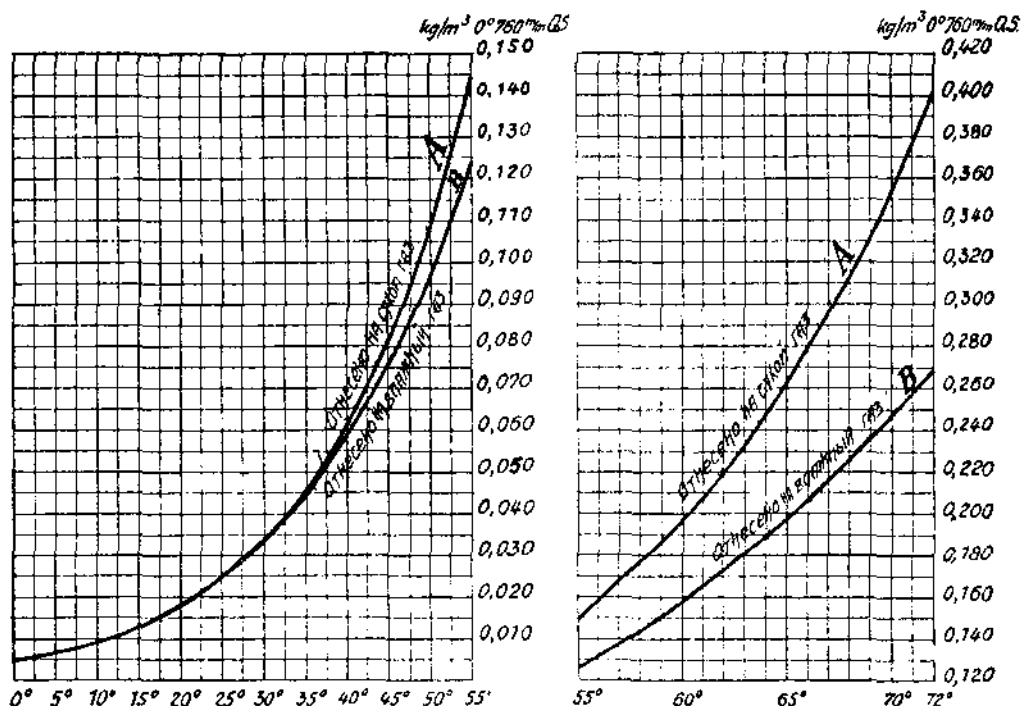
Рис. 210. Прибор для измерения влажности по проф. Негелю.

¹⁾ E. Maase. Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Generatorgas. „Feuerungstechnik“, 1922/23 г. Изд. Otto Spamer. Leipzig, стр. 27.

²⁾ Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Изд. F. Vieweg u Sohn, Braunschweig. 1919 г. u. W. Schüle. Technische Thermodynamik. 4 изд. T. I. 1921 г. Изд. Jul. Springer, Berlin.

и давления при насыщении. На рис. 211 и 212 изображена кривая взаимной зависимости обеих указанных величин и встречающихся на практике пределов. На этой кривой можно найти отвечающее каждой температуре давление в состоянии насыщения.

Множитель 0,6 в приведенной формуле I не постоянен, так как зависит от различных условий (напр., скорости протекающего газа), которые не всегда могут быть в точности соблюдены. Вследствие этого, вычисленная по указанной формуле величина давления в части,



Кривая А: Давление пара в мм. рт. ст.

Кривая В: Содержание влаги в кг./см.³ сухого газа (0° Ц, 760 мм. рт. ст.)

Рис. 211 и 212. Кривые давления пара и влажности для насыщенного газа, отнесенные к давлению при 760 мм. рт. ст.

относящейся к пару, является лишь приближенно правильной. Из этого давления p_d может быть вычислено количество пара, содержащегося в газе при общем давлении в p мм. рт. ст. Его относят, большей частью, к тому количеству сухого газа, которое содержится в объеме 1 м.³ при 0° Ц и 760 мм. рт. ст. Количество это получается из формулы:

$$D = \frac{804 p_d}{p - p_d} \text{ гр. пара/см.}^3 \text{ сухого газа (II).}$$

Если влажный газ охладить, то парциальное давление пара не изменится, пока не будет достигнута точка росы. Точка росы, как известно, это та температура, при которой содержащееся в газе количество влаги достаточно для насыщения. Точка росы является, таким образом, также мерилем содержания влаги. Если охлаждение ведут ниже точки росы, то конденсируется соответственная часть пара (образование росы в холодном утреннем воздухе). При

точке росы t_0 парциальное давление p_d отвечает давлению при насыщении. Из кривых рис. 211 можно, таким образом, непосредственно получить точку росы для вычисленного по формуле I парциального давления.

На рис. 211 и 212 нанесены также в виде кривых B вычисленные по формуле II количества пара на м.³ сухого газа (0°Ц и 760 мм. рт. ст.) для общего давления влажного газа в аппарате при 760 мм. рт. ст. Они имеются также в общепринятых таблицах для пара. Если желательно сделать пересчет на другое давление p , то необходимо в отсчитанную на кривой величину D_{760} внести следующ. поправку:

$$Dp = D_{760} \cdot \frac{760 - p_d}{p - p_d} \dots \dots \dots \text{(III)}.$$

Пересчет необходим в том случае, если показание барометра значительно отличается от 760 мм. рт. ст. Давлением газа в аппарате больше или меньше нормального можно пренебречь, так как оно, большей частью, составляет лишь несколько мм. водяного столба.

Пример. После установления постоянного положения показывают: сухой термометр температуру в $t = 47,8^\circ$
 влажный „ „ „ $t_f = 39,5^\circ$
 барометр „ „ „ $b = 741$ мм. рт. ст.

Определяются: точка росы и содержание влаги в газе.

Из кривой A (рис. 211) получается отвечающее температуре t_f давление при насыщении $p_f = 53,5$ мм. рт. ст., отсюда по формуле I парциальное давление водяного пара в газе

$$p_d = 53,5 - 0,6 (47,8 - 39,5) = 48,5 \text{ мм. рт. ст.,}$$

а далее по формуле II получается содержание влаги:

$$D = \frac{801 \cdot 48,5}{741 - 48,5} = 56,3 \text{ гр./см.}^3 \text{ сухого газа (} 0^\circ \text{Ц, 760 мм. рт. ст.)}.$$

Точка росы для давления при насыщении p_d может быть отсчитана на кривой A (рис. 211). Она равна $t_0 = 37,7^\circ \text{Ц}$. Из кривой B (рис. 211) получается содержание влаги при общем давлении в 760 мм. рт. ст. Оно равно $D = 55$ гр./см.³.

Как видно, поправка на отличающееся от 760 мм. рт. ст. барометрическое давление незначительна, так что для практического расчета взятые из кривой B данные содержания влаги достаточно точны, тем более, что основания для расчета являются только приближенно верными.

Непосредственное определение точки росы.

С помощью изображенного на рис. 208 прибора возможно также прямое, без всякого вычисления, определение точки росы t_0 . Для этого постепенно уменьшают поток газа, вследствие чего падают температуры и показания обоих термометров. Причем сухого скорее, чем влажного. Температура, при которой оба термометра дают одинаковые показания, является точкой росы. Она отвечает состоянию насыщения смеси, при котором больше не происходит испарения с влажного термометра. Повторяя опыт несколько раз, можно увеличить точность определения.

IV. Тепловое хозяйство и производство.

Топливо и себестоимость продукции.

Конечной целью всех стремлений в деле рационализации теплового хозяйства является не топливо, как таковое, а, главным образом, экономия расходов. Внимание, которое уделяется на стекольных заводах вопросам теплового и силового хозяйства, существенным образом обуславливается ролью топлива в себестоимости стекла. Слагающие ее статьи на отдельных заводах, несмотря на аналогичные производственные процессы, различны, вследствие неодинаковых технических и хозяйственных условий производства. Все же, можно установить общие средние цифры, из которых слагается себестоимость; в известных пределах их соотношения будут более или менее близко соответствовать действительным. В зеркальной, напр., и бутылочной промышленности себестоимость слагается из следующих данных:

Распределение статей себестоимости в процентах.

	Бутылочное стекло.	Зеркальное стекло.
Заработная плата	23,5	18,2
Материалы для плавки, шлифовки и полировки	18,3	30,8
Топливо	23,5	27,4
Печной припас	1,4	10,3
Различные материалы	1,4	2,4
Вспомогательные цеха	13,1	3,1
Непредвиденные расходы, амортизация и т. п.	18,8	7,8
	100,0	100,0

I. Распределение топлива и энергии.

Тепловые схемы.

При таком распределении себестоимости расходы на топливо составляют, в зависимости от технических особенностей стекольного производства, от 23 до 28%. Тщательный анализ этой важной статьи себестоимости ¹⁾ приводит к необходимости добиваться с помощью теплотехники существенной экономии ²⁾.

¹⁾ Ausschuss für wirtschaftliche Fertigung (Aw F) in Verein deutscher Ingenieure, Berlin NW 7. Druckschrift № 7, 2. Издание, апр. 1921 г. „Richtige Selbstkostenberechnung als Grundlage der Wirtschaftlichkeit industrieller Unternehmungen und als Mittel zur Besserung der Wettbewerbsverhältnisse“.

²⁾ S. Herzog. „Berechnung technischer und industrieller Betriebe“. Изд. Urban & Schwarzenberg, Berlin 1921 г. Selbstkostenberechnung einer Spiegelglasfabrik, стр. 253—328.

Для получения наглядной картины расхода тепла и энергии, следует выяснить, как распределяется расходуемое на заводе топливо при его превращении в тепло и силу. Для этого требуется систематическое обследование с помощью современной измерительной техники каждой топки (газогенера-

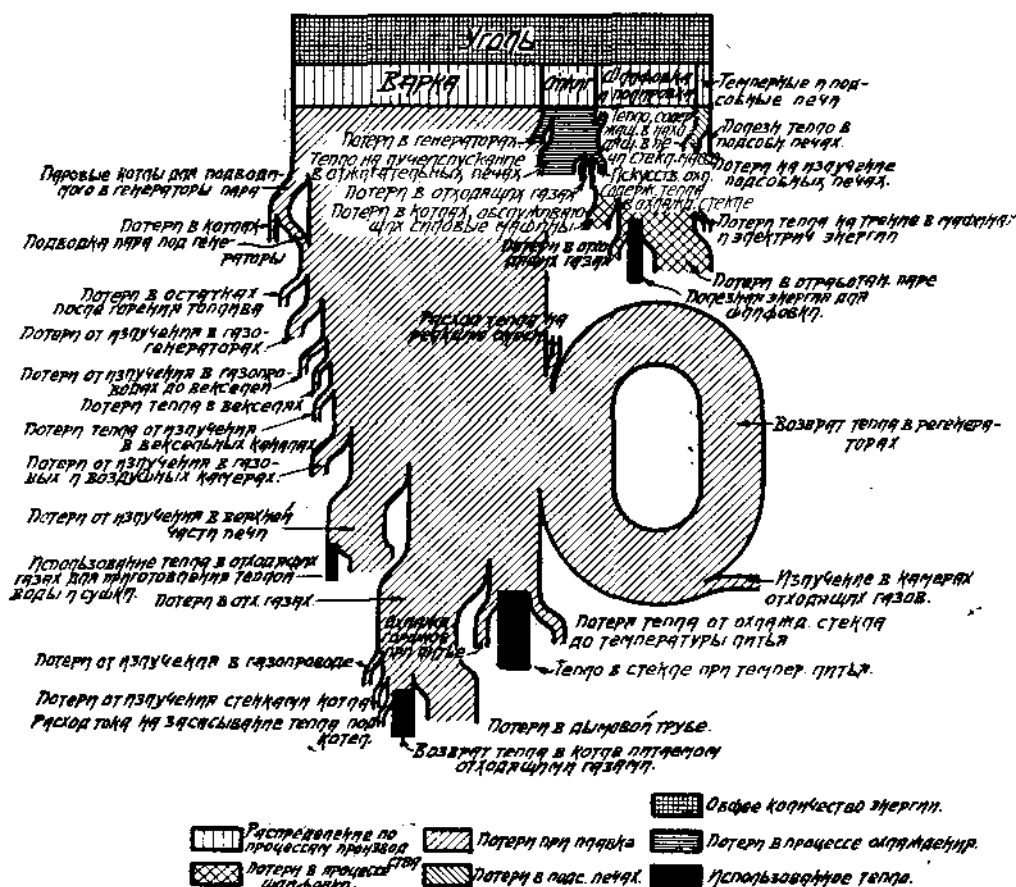


Рис. 213. Обзор прихода и распределения тепла на заводе зеркального стекла.

торы, прямые колосниковые топки), каждой печи (плавильные и подсобные) и каждой машины, чтобы установить, дают ли они максимум того, что при умелом ведении производства эти сооружения могут дать. Каждый участвующий в процессе производства материал должен подлежать контролю. Без пользы не должны пропадать ни остатки шихты, ни стеклянный бой, ни огнеупорный материал, так как в каждом из них заключается добытая из топлива энергия. Путем применения наиболее точных измерений следует во всех деталях проследить превращения топлива на его пути от невзрачного сырого материала до чистого прозрачного стеклянного товара. Наглядную картину, подчас весьма запутанной, связи между получаемой энергией и ее использованием дает план теплового хозяйства завода. На рис. 213, в качестве примера, представлен такого рода обзор учета тепла на заводе зеркального стекла.

Все поступившее на производство топливо (ширины обозначают количества) разбивается согласно элементам его превращения. Картина наглядно дает количества каждой формы энергии для отдельных стадий работы. Тут сразу бросается в глаза сравнительно ничтожный расход энергии (прибл. 10 до 20%) на самый процесс получения стекла и его разделки (действительно полезный расход тепла), напротив, огромные всякого рода потери, которые происходят как по вине лиц, обслуживающих производство, так, отчасти, вследствие технического несовершенства оборудования завода. Эти картины утечек тепла¹⁾ могут быть выявлены на каждом заводе; они кладутся в основу программы работ по устройству и улучшению теплового хозяйства. Благодаря тщательному изучению отдельных факторов потери тепла, постепенно удастся привести оборудование в такое состояние, при котором бы можно было, в зависимости от конструкции этого оборудования и применяемого способа производства, получить наибольшее использование тепла. Проекты улучшения теплового хозяйства зиждутся на выводах теплотехнического учета.

Стоимость тепла и приобретение топлива.

Стоимость тепла вычисляется на основании теплотворной способности топлива²⁾ и цены последнего франко завод. Часто завод делает выбор того или другого топлива, руководствуясь исключительно коммерческими соображениями; причем заводоуправление, главным образом, заботится об установлении количества топлива и его стоимости. Но это далеко еще не решает вопроса топливного хозяйства. Оздоровление последнего возможно только там, где, кроме заботы о цене и количестве, постоянно производятся испытания (см. стр. 422) качества топлива (исследования топлива) и опыты над его рациональным использованием в производстве.

Расход тепла в цифрах.

Оборудование стекольных заводов (плавильные, отжигательные или правильные печи), которые играют главнейшую роль в расходе топлива, сильно отличаются друг от друга по своим размерам, конструкции и способу работы. Прием работы на различных заводах различны. Составляемая для изготовления стекла смесь сырых материалов, т.-е. состав шихты, на разных заводах разная. Машины для механической обработки (шлифовка и полировка) стекла, вследствие разнообразия в конструкции, не дают возможности установить однообразный расход энергии. Поэтому, приведенные в нижеследующей таблице цифры расхода потребного тепла имеют только приближенное значение, и было бы ошибочно принимать их за какие то твердые нормы для различных стадий производства.

¹⁾ „Wärmestrombilder (Sankey Diagramme) aus dem Eisenhüttenwesen“. Изд. Stahleisen m. b. H. Düsseldorf 1922 г.

²⁾ См. главу 4, стр. 352—353 и 364—365.

Расход топлива на кгр. заданной шихты.

I. Зеленое бутылочное стекло (ванная печь).

Топливо	Способ работы	Плавка	Студка	Итого
Каменный уголь	в 3 смены	0,80—0,85	0,07—0,10	0,87—0,95
	„ 2 „	0,90—1,00	0,08—0,12	0,98—1,12
Буроугольные брикеты	„ 3 „	1,16—1,23	0,10—0,15	1,26—1,38
	„ 2 „	1,30—1,45	0,12—0,18	1,42—1,63
Богемский бурый уголь	„ 3 „	1,24—1,32	0,11—0,16	1,35—1,48
	„ 2 „	1,40—1,55	0,13—0,19	1,53—1,74
Торф или дрова	„ 3 „	1,60—1,70	0,07—0,10	1,67—1,80
	„ 2 „	1,80—2,00	0,08—0,12	1,88—2,12
Сырой бурый уголь	„ 3 „	2,43—2,58	0,20—0,30	2,63—2,88
	„ 2 „	2,74—3,04	0,24—0,36	2,98—3,40

II. Полное стекло (Горшковая печь).

Топливо	Плавка	Студка	Разделка	Сумма.
Каменный уголь	0,61	0,45	0,44	1,50
Буроугольные брикеты	0,88	0,66	0,65	2,19
Богемский бурый уголь	0,94	0,70	0,69	2,33
Торф или дрова	1,21	0,90	0,89	3,00
Сырой бурый уголь	1,74	1,38	1,37	4,49

III. Зеркальное стекло (Горшковая печь).

Топливо	Работа на	Плавка	Студка	Шлифовка и полировка	Итого.
Каменный уголь	3 печах		0,18—0,20		1,50—1,94
	2 „	0,85—1,05	0,25—0,30	0,47—0,69	1,57—2,04
	1 „		0,45—0,59		1,77—2,33
Буроугольные брикеты	3 „		0,25—0,30		2,19—3,20
	2 „	1,25—1,50	0,35—0,45	0,69—1,40	2,29—3,35
	1 „		0,65—0,86		2,59—3,76
Богемский бурый уголь	3 „		0,28—0,40		2,37—3,40
	2 „	1,35—1,60	0,39—0,47	0,74—1,50	2,48—3,57
	1 „		0,70—0,92		2,79—4,02
Торф или дрова	3 „		0,36—0,40		3,00—4,06
	2 „	1,70—2,05	0,50—0,60	0,94—1,91	3,14—4,56
	1 „		0,90—1,18		3,64—5,14
Сырой бурый уголь	3 „		0,58—0,66		3,62—6,67
	2 „	2,60—3,15	0,75—0,90	1,44—2,92	3,79—6,97
	1 „		1,37—1,79		4,41—7,86

IV. Оконное стекло (Ванная печь).

Топливо	Плавка	Разделка (троемля)	Студка	Итого.
Каменный уголь	0,65—1,10	0,60—0,80	0,14—0,18	1,39—2,08
Буроугольные брикеты	0,95—1,60	0,90—1,10	0,20—0,26	2,05—2,96
Богемский бурый уголь	1,05—1,70	1,00—1,20	0,21—0,27	2,26—3,17
Торф или дрова	1,35—2,20	1,24—1,37	0,27—0,35	2,86—3,92
Сырой бурый уголь	2,00—3,35	1,90—2,30	0,40—0,50	4,30—6,15

В основу чисел приведенных в таблицах I до IV положены следующие средние величины теплопроизводительности:

Каменный уголь	7000 кал.
Буроугольные брикеты . . .	4800 „
Богемский бурый уголь . . .	4500 „
Торф или дрова	3500 „ (воздушно-сухие)
Сырой бурый уголь	2300 „ (50% влажности).

Цифры расхода даны на единицу веса исходной шихты, считая в том числе в допустимых количествах и бой, а не готового стекла. Такой способ расчета выбран потому, что понятие „сплавленное стекло“ не имеет на практике простого значения. Вес вынутой из печи раскаленной стеклянной массы ближе всего соответствует теоретическому выходу из данного сырья. Бой, обрезки, отходы в периоде дальнейшей обработки уменьшают количество „продажного стекла“, в сущности наиболее интересующего предпринимателя. Если количества расходуемого на плавку той или другой шихты тепла твердо установлено, то тогда потери стекла или тепла (что одно и то же) в процессе последующей обработки следует учитывать отдельно. На рис. 214 в наглядной форме представлены средние цифры расхода тепла по 4 группам стеклянных изделий. Данные эти почерпнуты из опыта и составлены на основании богатого статистического материала. К сожалению, отсутствие знания удельных теплот при высоких температурах не дает возможности точно вычислять, сколько теоретически требуется тепла для плавки той или другой, определенного состава, шихты. У нас также нет данных относительно передачи тепла поверхности стекла или стенкам горшка в плавильном пространстве и мы все еще лишены возможности более или менее точно учитывать отдачу и поглощение тепла. Несмотря на все это, все же удастся устанавливать вполне пригодные для практики данные, которые подводят под теплотехнику стекольных заводов довольно надежный фундамент.

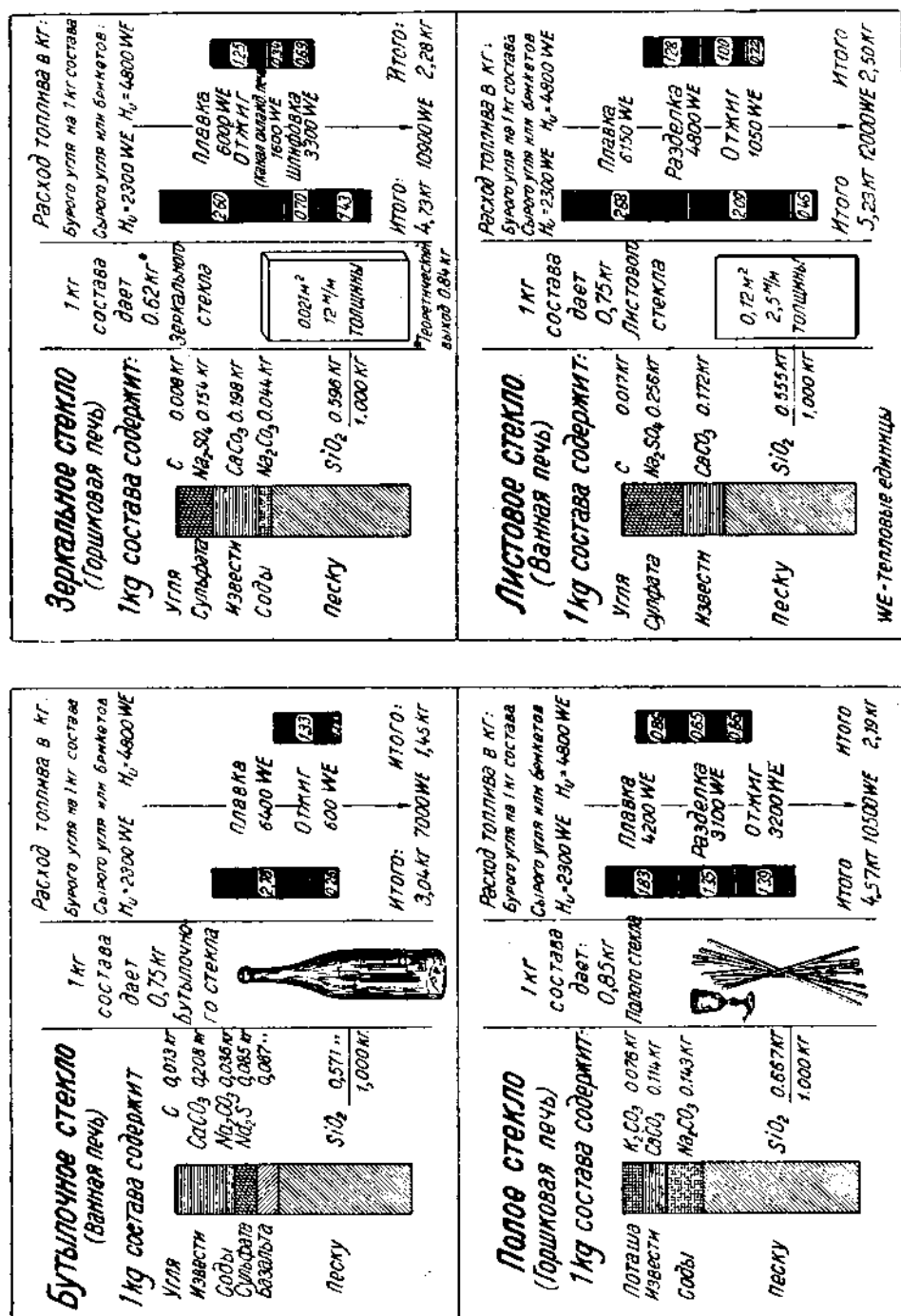


Рис. 214. Расход тепла или топлива на 1 катр. шикты.

2. Организация измерительного дела.

Теплотехническое бюро.

Чтобы возможно полнее выяснить степень использования на заводе топлива и энергии требуются соответствующие и целесообразные мероприятия. Прежде всего для этого необходимы технически образованные силы, практически знакомые с методами измерения и обладающие достаточными познаниями для теоретического расчета. Такие силы окупаются в короткое время, благодаря экономии на топливе. Только „инженер-теплотехник“ в состоянии иметь надзор и производить улучшения в сложных теплотехнических процессах, имеющих место на стекольном заводе. В ведении инженера должно находиться теплотехническое бюро, занятое составлением статистических обзоров. Здесь сосредоточиваются все ежедневные диаграммы, результаты испытаний, ленты от самопишущих приборов (см. стр. 449, 452, 453, 467) и т. п., чтобы на основании всего этого составить общую диаграмму, характеризующую состояние производства. В то время, как даже в хорошо поставленных, с точки зрения учета, производствах, недочеты последних выявляются только после заключения месячного отчета, т. е. довольно поздно, теплотехническое бюро, благодаря своей непрерывно ведущейся тепловой статистике, ежедневно дает показания о производственных недочетах и ошибках, которые без такого контроля выявляются в полном объеме только по истечении недель и то в форме денежных результатов, без отношения к вызвавшим их причинам. Задачи теплового и силового хозяйств скоро вырастают за пределы отдельных предприятий; возникают стремления к объединенной работе по специальностям; создается теплотехнический центр, через который совершается обмен опытом и наблюдениями. Германская стекольная промышленность имеет такую центральную организацию в лице „Теплотехнического консультационного бюро германской стекольной промышленности во Франкфурте на Майне“¹⁾ („Wärmetechnische Beratungsstelle der deutschen Glasindustrie (W. B. G.), Frankfurt a M.“).

Задачи инженера-теплотехника.

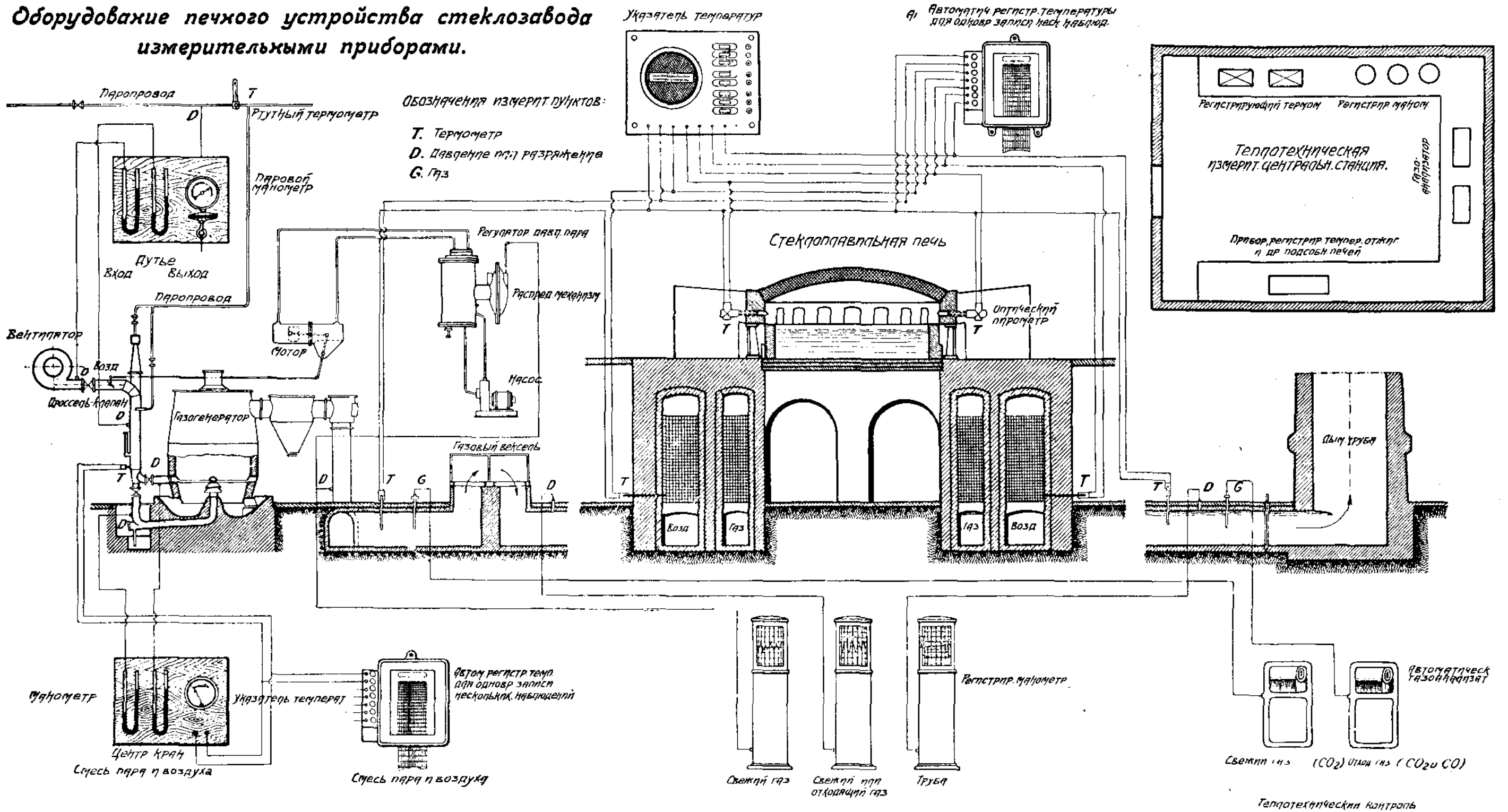
Если путем чисто организационных мероприятий и удастся получать экономию на топливе¹⁾, то все же на долю инженера-теплотехника остаются чисто технические работы. Ему приходится производить измерения в том виде, как они описаны в предыдущей главе на стр. 422, сообразуясь притом с требованиями стекольного производства и учитывая все связанные с ним процессы.

Первая и главнейшая задача—это выявить в цифрах затраты топлива как на отдельные производители, так и отдельные потребители тепла в определенных частях производства, а также и на весь завод. Далее следует, подчас, более трудная, задача—разобраться в полученных цифрах

¹⁾ См. Jahresberichte этой организации и литературу, вышедшую в собств. издании W. B. G.

¹⁾ W. Friedmann, „Die Wärmeverluste und ihre Verringerung beim Glasschmelzen“. Keram. Rundschau, 1924 г. № 7, стр. 71.

Оборудование печного устройства стеклозавода измерительными приборами.



и их проверить. Сравнивая их с такими же цифрами других заводов, удастся установить благоприятные предельные величины. Последней проблемой является сохранение расхода как можно дольше на низшем пределе и стремление к дальнейшему его снижению.

Тепловые балансы.

Установление плана теплового хозяйства производится на основании производственных опытов, тепловых балансов¹⁾ и фиксирования всех расходующих топливо отдельных частей предприятия.

1. Генераторы. Чтобы получить хорошую работу генератора, необходимо установить такой режим, при котором полученный газ, обладал бы возможно более высокой температурой горения и малыми ее колебаниями. В этом отношении оказывают влияние следующие факторы: конструкция генератора, характер и род топлива, добавка пара, загрузка и способ работы. На рис. 215 для примера приведен тепловой баланс генератора в виде специальной диаграммы.

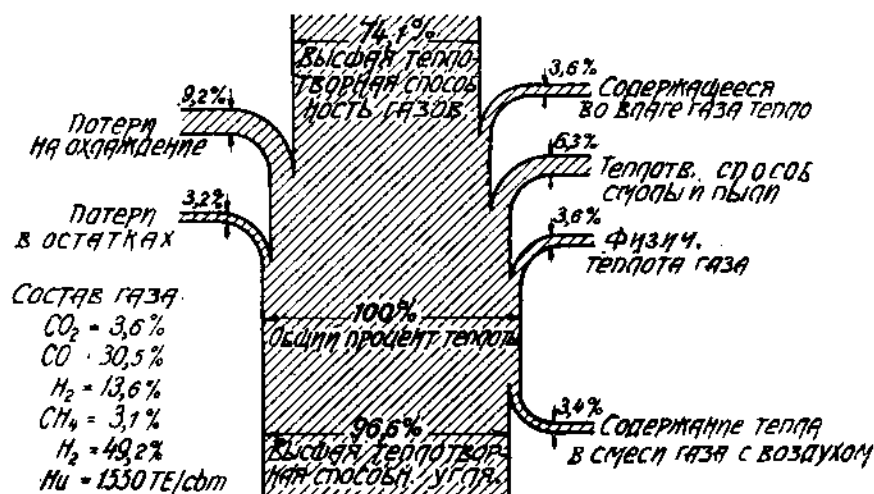


Рис. 215. Картина движения тепла в газогенераторе, отапливаемом бурого угольными брикетами.

2. Плавильные печи. Уже в газопроводах теряется часть тепла, полученного как от топлива, так и от подводимой смеси пара и воздуха. Таким образом, только часть введенного тепла доходит до места своего назначения. Тепловой баланс плавильной печи может быть составлен на основании отдельных ниже перечисленных подсчетов тепла как полезно использованного, так и потерянного.

а) Внутри печи из введенного общего количества тепла часть уходит на полезную работу; это полезное тепло складывается из теплоты,

¹⁾ A. Hallbäck och V. Christiansen. Värmetekniska undersökningar vid svenska glasbruk. Stockholm 1925 r. A. B. Gunnar, Tisells Tekniska Förlag. далее: Gehlhoff Rickleffs und Schreiber, Wärmetech. Untersuchungen am Glasofen. I. Wärme fluß im Siemens-Braunkohlen-Generator mit Treppenrost. Z. f. techn. Physik, 1924 r., 278.

израсходованной на плавку и тепла, заключающегося в готовом жидком стекле. В то же время через стенки печи происходят известные потери, вследствие охлаждения, лучеиспускания и теплопроводности.

б) Остальная часть печной системы (горелки, тяга, камеры, каналы, вентили) приводит к дальнейшим потерям, вследствие охлаждения, лучеиспускания и проводимости.

с) Так назыв. потери в отходящих продуктах горения представляют собою дальнейшую большую статью расхода. Эти потери уменьшаются, благодаря устройству рекуператоров регенераторов и, наконец, использованию отходящего тепла на парообразование. Остаток тепла теряется в дымовой трубе.

д) Небрежное обслуживание и недостаточный надзор также являются причиной значительных потерь тепла (трещины в стенках, выбивающееся через передки и рабочие окна пламя, неплотные вентили, грунтовая вода в печном фундаменте).

е) Способ ведения производства (разделение шихты на отдельные засыпки, нагрузка печи) и продолжительность оборота печи имеют большое влияние на величину потери тепла. На рис. 216 для примера приведен тепловой баланс ванной печи для оконного стекла.

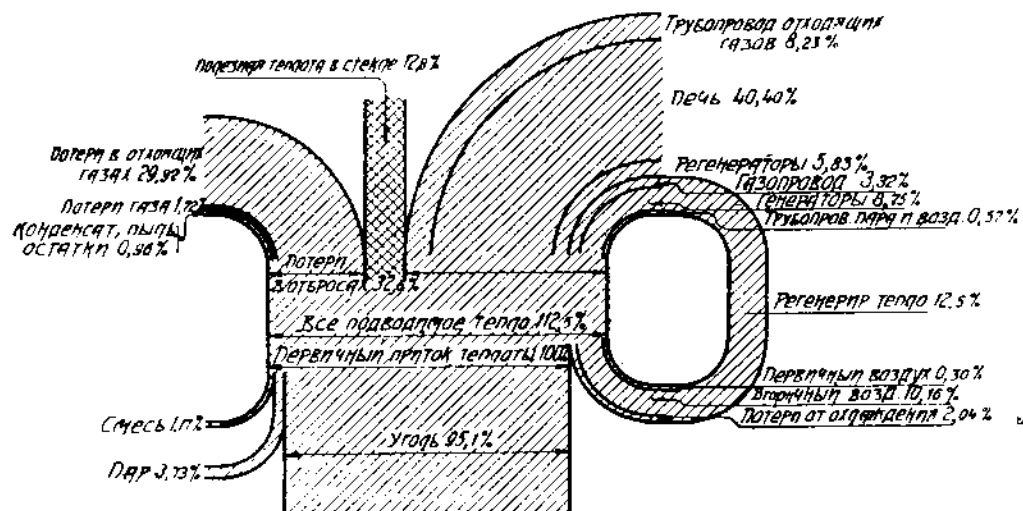


Рис. 216. Распределение тепла, расходуемого в печном устройстве для плавки оконного стекла.

3. Троммеля и отделочные печи принадлежат вместе с плавильными к самым крупным потребителям тепла на заводах оконного и порошкового стекла. Специально разогреваемые для каждой выработки, эти печи держатся под огнем только для того, чтобы во время разделки стекла поддерживать в нем необходимую температуру. Из подводимого тепла только 2—4% поглощаются стеклянными изделиями, остальное теряется через лучеиспускание (стенками), через открытые отверстия, в трубе, вследствие невнимательного регулирования огня и т. п. Применение рекуператоров для предварительного подогрева воздуха, потребного для сжигания и установка паровых котлов, отапливаемых отходящими газами проявили себя, как ценное средство для подъема теплового хозяйства названных печей.

Генератор №

Месячная контрольная ведомость работы генератора.

Высоты Н —

192 г.

Месяц

Диаметр просвета D = м. Поперечное сечение шахты F = м²

Тип

Число	Род топлива			Ктр./час	Количество газифицированного угля	Оборот в час	Оборот на м ² час площади шахты	Ктр./м ² час	Ремонт или чистка	Низшая теплотворная способность угля	Насыщение газифицирующего воздуха	Состав газа в объемных %							Кал. см ³	Низшая теплотворная способность газа	Давления				Температура газа в отводящих патрубках	Из анализа вычисленное количество газа																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
	Каминный уголь	Бурый уголь	Сырой бурый уголь									CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O			мм вод. ст.	мм в газном вводе	мм в коленниках	мм в газовом входе																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								</

Месячная контрольная ведомость работы стеклоплавильной печи

Месяц..... 192..... г.

В ходу с..... 192..... г.

Длина..... м. Ширина..... м.

Глубина стекла..... м.

Ванна №.....

Число шихт.....

Число	Температура газа перед распределительным барабаном.		Температуры.											Анализ отходящих газов.				Показание барометра и направление ветра.	Тяга в общем борове.	Загрузка.			Продукция.		Сортировка.				Обрезки.	Примечание.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
	°Ц	мм	Камеры.				Бассейн.			Тяга.				Из камеры.		Горючее.	CO ₂ в общем борове.			Шихты.	Боя.	Всего.	Число халов.	Суточный выход.	I	II	III	IV																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
			Воздушной слева.	Воздушной справа.	Отходящего газа слева.	Отходящего газа справа.	В плавильном отделе.	В рафинажном отделе.	В рабочей части ванны.	У заслонки в воздушной камере.	У заслонки в газовой камере.	В общем борове.	Внешнего воздуха.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
														°Ц	°Ц																°Ц	°Ц	°Ц	°Ц	°Ц	°Ц	°Ц	°Ц	%	%	%	%	мм. рт. ст.	мм. вод. ст.	кгр.	кгр.	кгр.	шт.	кгр.	м ³ .	м ² .	м ² .	м ² .	%																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
1.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						</

4. Печи для отжига. Рациональному использованию тепла в отжигательных печах до сих пор уделялось очень мало внимания. Большой расход топлива в этих печах, большей частью, является следствием их примитивного, в техническом смысле, устройства. Между плавильной печью и печью для отжига, с точки зрения теплотехники, существует принципиальная разница. Сырые материалы, из которых получается стекло, вводятся в плавильную печь при низкой температуре, а стекло вынимается в огненножидком состоянии. Если даже допустить отсутствие каких либо потерь тепла в плавильной печи (идеальный случай), то все же всегда необходим подвод определенного количества тепла. В отжигательные печи изделия, наоборот, вносятся горячими, а вынимаются в холодном состоянии. Если бы стенки печи были совершенными изоляторами тепла, то не было бы необходимости в притоке последнего; оно, напротив, часто могло бы отниматься. Термин „печь“ в таком случае отпал-бы. Печь для отжига является, с точки зрения теплотехники, одним из интереснейших объектов¹⁾ для изучения. То же можно сказать относительно плавильных печей. Распределение тепла в печи для отжига примерно дается на рис. 217 (стр. 531).

¹⁾ W. Friedmann. Wärmetechnisches vom Gußglas-Kühlofen. Zeitschr. des Vereins d. Ing. 1924 г. № 21, стр. 526.

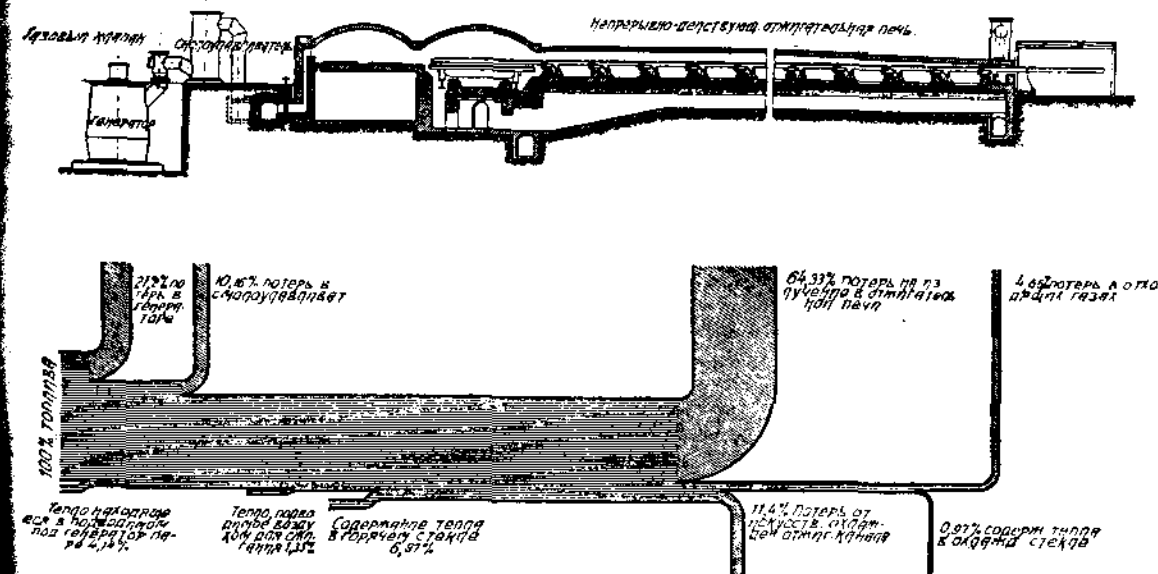


Рис. 217. Распределение тепла, расходуемого в протяжной отжигательной печи.

5. Темперные печи. Расход тепла темперными печам на обжиг огнеупорного печного припаса незначителен в сравнение с расходом на плавильную печь. Несмотря на это, могут быть поставлены богатые по своим результатам опыты над определением требуемого полезного тепла.

Повседневные определения целесообразно вносить в производственный журнал (см. стр. 525). Можно также рекомендовать особые контрольные книги, приспособленные в каждом отдельном случае к особенностям производства.

Центральные контрольно-измерительные пункты.

Необходимые для тепловой статистики и ее использования основные данные наилучшим образом получаются, если измерения сосредоточены на заводе в определенном пункте. Для этой цели на подходящем месте устраиваются центральные пункты для измерений, где устанавливается соответствующая аппаратура для постоянного контроля. Приведенная на стр. 525 — таблица II:

Схема оборудования стеклоплавильной печи измерительными приборами наглядно изображает такое центральное место для измерений. Установка и число измерительных приборов зависят от величины печного устройства. Регистрирующие приборы с их записями должны быть доступны обслуживающему производству персоналу, дабы он в своей работе мог получать определенные, нанесенные на регистрационных лентах, результаты, не нуждаясь в продолжительном наблюдении и обучении со стороны приставленных к измерению специалистов.

От устройства центральной измерительной станции следует отказаться, если отсутствует возможность содержания в исправности аппаратуры и ее правильного обслуживания. Содержащиеся в чистоте и исправности измерительные приборы не только облегчают работу, но и усиливают доверие к точности и надежности измерений.

ГЛАВА 7.

Огнеупорные изделия.

Г. Кеппелер (D-r Gustav Keppeler).

Типы огнеупорных изделий.

Стекольная промышленность нуждается в больших количествах так называемых „огнеупорных“ изделий самой различной формы, размеров и типов плит, брусьев, кирпичей: для постройки печей, горшков, кранцов, лодок, правильных плит и другого подсобного огнеупорного припаса.

Применяемое в обычной речи понятие „огнеупорный“ здесь нуждается в более точном определении. В обиходе под огнеупорными изделиями подразумеваются такие, которые являются стойкими и не трескаются при соприкосновении с огнем, причем имеется в виду, главным образом, пламя кухонного очага. С точки зрения техники такое определение неправильно. Для него на первом плане стоит вопрос о том, до какой температуры может быть нагрет предмет без того, чтобы расплавился. Требования техники к огнеупорности, однако, весьма различны для разных случаев; расходятся они и в стекоделии. Температуры, существующие в отжигательных печах значительно ниже, чем в плавильных; с другой стороны, нет абсолютно огнеупорного вещества, которое выдерживало бы не плавясь любую, даже самую высокую, температуру. Необходимо, поэтому, установить минимальную температурную границу, которую должны выдерживать изделия, обозначаемые, как огнеупорные. За такую границу всеми принята температура в 1580° (КЗ*) 26).

Главными составными частями наичаще применяемых огнеупорных изделий является глинозем (Al_2O_3) и кремнезем (SiO_2). При изложении основ стекоделия мы неоднократно указывали (см. стр. 45), что очень богатые кремнеземом соединения и смеси не обнаруживают определенной, резко выраженной точки плавления, а, наоборот, обладают свойством постепенного, совершающегося на протяжении большого температурного интервала размягчения. Поэтому, нельзя говорить о точке плавления в тесном смысле этого понятия, но все же, чтобы в этом отношении установить для огнеупорных изделий какие-либо руководящие признаки, пришлось условиться на определенной степени размягчения, именно, на принятом в керамике размягчении „конуса“ или „точке плавления конуса“, т. е. той температуре, при ко-

* КЗ означает: конус Зегера. См. стр. 425. Ред. и ер.

торой изготовленная из испытываемого материала трехгранная узкая и заостренная пирамида настолько размягчается, что „спадает“, т. е. сгибается так, что своей вершиной касается основания. Это размягчение сравнивают с размягчением такой же формы и величины пирамидок определенного состава, так назыв. „конусов Зегера“ (см. стр. 425), а искомую температуру лучше всего выражают через номера этих конусов. Как уже было отмечено выше, огнеупорными изделиями считаются такие, точка плавления конуса которых отвечает, по меньшей мере, конусу Зегера 26 или более высокому.

Огнеупорные изделия, обычно, разбиваются еще на следующие группы:

Изделия „спадаящие“ одновременно с КЗ 26 — 29: умеренно огнеупорные.

Изделия „спадаящие“ одновременно с КЗ 30 — 33: средние огнеупорные.

Изделия „спадаящие“ одновременно с КЗ 33 — 36: высокоогнеупорные.

Было бы, однако, ошибочно судить о пригодности огнеупорных изделий исключительно по их огнеупорности. Дело в том, что при определении пригодности материала для определенной цели играет существенную роль еще целый ряд его других свойств. На них мы остановимся ниже. Сейчас же постараемся установить типы наиболее близких друг другу огнеупорных изделий.

Большую роль при изготовлении огнеупорных изделий играют глины. Однако, по причинам, с которыми мы познакомимся ниже, нельзя готовить припас из одной только чистой и не переработанной глины и, притом, без примеси других составных частей. Глина, как таковая, в настоящем своем виде является скорее связующим веществом, чем главной составной частью. То, что обуславливает существенные особенности огнеупорных изделий, обычно, состоит или из обожженной глины, так назыв. шамота или из кварца. На этом основании в стеклоделии различают две главные группы огнеупорных изделий:

1. Кварцевый припас и
2. шамотные изделия.

Из кварцсодержащих масс изготавливается исключительно простой или фасонный кирпич, так назыв. „сплошной товар“; из шамота, кроме того, еще делают различного рода сосуды (так назыв. „полый товар“). Изготавливаемый из шамотной массы сплошной и полый товар мы обозначаем одним понятием: „шамотные изделия“ („Schamottegut“).

В кварцевых изделиях кварц (или кварцит) связан или известью или глиной. Поэтому, следует различать кварцевый товар двоякого рода:

- а) связанный известью: известково-кварцевые кирпичи (Silikasteine)¹⁾;

¹⁾ Вернике (Wernicke), которому мы, особенно, обязаны введением способа изготовления кварцевых кирпичей, различает „кварцево-известковые кирпичи“ и „кварцево-глиняные кирпичи“. Так как в немецком языке при сложных словах определяющее слово ставится перед понятием, общим для нескольких обозначений (ср. „белое полое стекло“) („Weissshohlglas“), „зеленое полое стекло“ („Grünshohlglas“), то я предпочитаю приведенные выше обозначения.

б) связанный глиной: глинисто-кварцевые кирпичи.

Известково-кварцевые кирпичи в связи с историческим развитием вопроса о них получали целый ряд обозначений: прежде всего, „силика“ („Silika“) и динас. Как раз последнее обозначение еще теперь широко принято на стекольных заводах, хотя оно уже не отвечает продукту, который, главным образом, ныне изготавливается.

Производство известково-кварцевых изделий началось в Англии. Для этого служил каменно-угольный песчаник, динасовый песчаник из Свэнси (Swansea), благодаря которому эти изделия получили название динасовых. Когда в Германии стали изготавливать соответствующий кирпич, его также называли динасовым, несмотря на то, что как исходные, так и связующие сырые материалы были иные. Вскоре, однако, оказалось, что в Германии имеется сырой материал, который дает на известковом цементе еще лучший товар, чем получаемый из каменноугольного песчаника; это, именно, — третичные кварциты (так наз. Findlingsquarzite) (см. стр. 538). Эти немецкие камни сохранили название „английского динаса“, хотя ничего общего с динасовым песчаником не имеют. Одновременно были изготовлены также кварцевые камни на глиняном растворе. Они получили название „немецкого динаса“ или „глинистого динаса“. Для камней из третичного кварцита привилось название „силика“ („Silika-Steine“), широко вошедшее в употребление для известково-кварцевых кирпичей также в странах с английским наречием. Подобные названия, которые часто неудачно присваивались крайне различным изделиям, приводят к большой путанице. Следует, поэтому, стремиться к упрощению наименований и, прежде всего, отбросить совершенно ненужное и неверное обозначение „динас“, заменив его в точном соответствии с составляющей припас массой названием „известково-кварцевого“ и „глинисто-кварцевого кирпича“. Для кирпичей первого рода, т. е. связанных известью, может быть, удобства ради, использовано широко распространенное обозначение — „силика-припас“, — слово, происшедшее, как силиций, силикат и т. п., от латинского *silex* (кремнь) и более подходящее для обозначения товара.

а) Связанный известью „силиковый“ кирпич содержит очень много кремнезема, обычно больше 94% (лучше всего 96%). При изготовлении из каменноугольного песчаника содержание SiO_2 можно понизить до 93%, а содержание Al_2O_3 повысить до 3,5%.

б) При применении глины нельзя обойтись с такими же малыми добавками связующего вещества, как в случае извести (2%). Едва ли удастся получить кирпич достаточной прочности при добавке глины в количестве менее 10%. Поэтому, в глинисто-кварцевых изделиях содержание кремнезема лишь изредка достигает тех же размеров, что в известково-кварцевом припасе. Оно колеблется, большей частью, между 92% и 94%.

Состав шамотных изделий весьма непостоянен. Выбор глины и отношение количества последней к количеству шамота очень существенны для качества изделий. Но, во-первых, эти факторы при изготовлении припаса определенного сорта могут меняться, т. е. можно путем различных смесей глин и различного соотношения между ними и шамотом изготавливать изделия, ведущие себя на практике одинаково и, во-вторых, в готовом изделии невоз-

можно установить ни состава массы, ни рода примененной глины и т. д. Различать изделия по таким признакам было бы, таким образом, бесполезно, и практика к этому никогда не стремилась.

В соответствии с широко принятым в научной керамике при различении типов шамотных изделий обычаем, решающее значение имеет отношение между глиной и кварцем; это находит свое выражение в установленном валовым анализом содержании SiO_2 и Al_2O_3 . Нельзя, однако, при этом установить, в каком количестве глина была прибавлена в массу в виде сырца и в каком в виде шамота. То же относится к кварцу: нет возможности узнать, прибавлен ли он в виде песка, песчаника, кварцита или является естественной составной частью применяемых глин. Поэтому, в производстве вообще огнеупорных изделий говорят о кварце, тогда как в отношении „силикового“ припаса подразумевают кварцит.

На основании содержания кремнезема и глинозема, которые обуславливаются отношением в массе между глиной и кварцем, шамотные изделия делят на 3 класса с довольно широкими границами, именно:

- а) на основные,
- б) „ полукислые и
- с) „ кислые.

а) Основным называется продукт, состоящий из чистого глинистого вещества, содержащего в прокаленном виде 54,3% SiO_2 и 45,7% Al_2O_3 . Такие количества, однако, получаются не часто, так как глины редко бывают столь чисты; они всегда содержат плавни (щелочи, известь, окись железа). Далее следует иметь в виду, что высокопластичные глины, так наз. „связные“ глины, по природе своей почти всегда содержат заметное количество свободного кварца (большой частью 10—25%). Отсюда следует, что изготовленные только из сырой и обожженной глины, без добавки кварца, „основные“ камни, „шамотные камни в более узком смысле слова“, редко имеют столь низкое содержание SiO_2 и столь высокий процент Al_2O_3 , как указано выше. Так как отношение—глина-кварц, на основании изложенного, может дойти до 25% кварца, приходится считаться со следующими пределами:

52 — 60% SiO_2 и 37 — 45% Al_2O_3 .

Следует иметь в виду, что обозначение „шамот“ обнимает собою, таким образом, двоякого рода керамические продукты, именно: 1) обожженную, притом в сильной степени, глину как таковую и 2) кирпичи и полые изделия, изготовленные из смеси этого шамота с сырой глиной и затем обожженные.

Если к богатым глинистым веществам глинам прибавить глинозем в виде боксита или корунда, то содержание Al_2O_3 становится еще больше. Тогда получается так наз. сильно основной материал. У припаса этого типа указанная добавка является существенной, и ее выражают в обозначении (бокситовые кирпичи, корундовые кирпичи) или этим изделиям дают особые названия, напр., динамидон, обозначая таким понятием корундовые кирпичи особого рода (70% Al_2O_3).

б) У полукислых масс содержание кварца превышает 30%. Добавка кварца иногда делается, иногда нет. Часто он находится в нужном количе-

стве в самой глине. Полукислые массы состоят, следовательно, из глины, шамота и кварца. Изготовленные из нее изделия часто называют „кварцевым шамотом“, иногда также полушамотом. Для его состава существуют приблизительно следующие границы:

65—85% SiO_2 и 12—30% Al_2O_3 .

В стекоделии полукислый огнеупорный материал применяется в гораздо большей степени, чем это, обыкновенно, думают, так, напр., из него состоят некоторые массы для горшков и ванн брусев. Это объясняется тем, что в применяемых на стекольных заводах глинах содержится много кварца, каковое обстоятельство не всегда известно стекоделу. К такому припасу, прежде всего, следует отнести изготавливавшиеся раньше самими заводами сводовые брусья.

с) В качестве кислых масс следует рассматривать указанные выше (см. стр. 536) глинисто-кварцевые кирпичи. В них отсутствует шамот. Содержание SiO_2 — выше 92%, но достигает редко 94%. При этом подразделении силика-камни иногда обозначаются тоже, как „кислые“.

Тут следует подчеркнуть, что обозначение „кислый“, „основной“ в отношении огнеупорных изделий ничего не имеет общего с этими понятиями, принятыми в химии. Эти обозначения привились только формально, вследствие желания кратко выразить понятие. Таким образом, припас с высоким содержанием кремнезема был назван „кислым“, а с наименьшим — „основным“. Насколько шамот представляет собою основание в смысле химика, видно из того, что как раз основания (известь, поташ, едкий натр и т. д.) действуют на него очень сильно, образуя алюмо-силикатные сплавы. Старое правило практиков, что основные сплавы требуют основной печной футеровки должно, следовательно, применяться с чрезвычайной осторожностью. Основными в настоящем смысле слова являются магнезиты и доломиты, которые, однако, не имеют отношения к стекоделию.

Наконец, необходимо еще отметить, что следовало бы избегать обозначений, указывающих на назначение припаса (напр. качество ванн брусев, качество правильных плит и т. д.), так как разные поставщики применяют различные составы для одной и той же цели. Следует, поэтому, придерживаться приведенных выше обозначений, притом, лучше всего с указанием содержания глинозема и кремнезема. Производитель и потребитель станут тогда лучше понимать друг друга, получат общий язык. Но самое главное еще в том, что стекодел сможет самостоятельно и сознательно проследить отношение между составом массы и ее пригодностью для той или другой цели. Правда, при этом остаются открытыми еще другие влияния: прежде всего, структура, которая будет рассмотрена ниже. Здесь, главным образом, речь идет только о том, чтобы дать обзор типов огнеупорных изделий.

I. Кварцитовый кирпич.

Кварцевый кирпич применяется на стекольных заводах для кладки печных сводов, горелок и других подверженных очень высоким температурам частей стеклоплавильной печи. Изготовление такого припаса становится выгод-

ным при массовом производстве, и потому его, обычно, не готовят дома, а приобретают со стороны на специальных заводах. Поэтому, в дальнейшем мы будем останавливаться на данном вопросе лишь постольку, поскольку это необходимо для понимания свойств указанного припаса и их обсуждения.

1. Кварцитовый кирпич, сцементированный известью („Силиковый“ кирпич).

Сырые материалы. В деле изготовления кварцевого припаса сырье имеет сугубое значение. Как мы видели на стр. 535, он состоит почти исключительно из кварцита, связанного известью, которая берется в количестве лишь 2⁰/₀. В то время, как в стеклоделии применяется (см. стр. 211) преимущественно кварцевый песок, при изготовлении динаса пользуются исключительно кварцитом, т. е. кварцевой породой, которая встречается в сплошных массах, а не в измельченном виде, как песок. Применяться, однако, могут только такие кварциты, в составе которых имеется не менее 97¹/₀ кремнезема, лучше более 98⁰/₀. Эти кварциты образовались некогда в земной коре не в том виде, в каком мы их находим; они получились частью из песков, сцементированных естественным связующим веществом. Их структура обусловлена способом их образования; последнее, как раз, имеет особенное значение при применении в качестве материала для изготовления динаса. Среди таких кварцитов различают в Германии три типа, идущих на выработку кирпичей.

1. Кристаллические кварциты суть образования морского дна. Вследствие медленного выделения, отдельные кристаллы кварца имеют сравнительно большую величину. Благодаря высокому давлению, кристаллы уплотнились в сплошную породу. Внешний вид этих кварцитов (рис. 223 на табл. III, стр. 546) напоминает мозаику; порода сложена исключительно из кристаллов. Последние очень неровны и плотно прилегают друг к другу без связующего вещества. Наблюдающиеся загрязнения также состоят из хорошо образовавшихся кристаллов.

2. Каменноугольные песчаники представляют собой образования пресносоленых вод каменноугольной формации. Выделения кварца менее крупны, часто несколько окатаны. Строение породы не носит того отчетливого характера, какой выявляется у кристаллических кварцитов п. 1. Большинство индивидуумов и здесь плотно прилегают друг к другу, точно спрессованы без связующего вещества. От расположенных между кристаллами зерен угля каменноугольные песчаники в необожженном виде окрашены в темный цвет.

3. Сцементированные кварциты состоят из очень тонких масс третичных песков, когда-то связанных содержащими кремнекислоту водами. Вследствие этого, строение данных кварцитов представляет собой преимущественно конгломерат мелких осколков кварца (рис. 224, табл. III, стр. 546), которые, однако, редко плотно прилегают друг к другу, а, большею частью, окружены бесструктурной массой связующего вещества — „цементом“ (Basalzement). Поэтому, их больше называют „цементированными кварцитами“; называют также „аморфным кварцитом“, что указывает на состояние связующего вещества, но это название не совсем удачно.

Иногда также применяют дробленные кварцевые валуны в качестве подмеси к кварцитовому припасу. Эти валуны характеризуются

крупными кристаллами кварца и являются еще более плохим материалом для припаса, чем кристаллические кварциты.

Явления превращения. Мы знаем (глава I, стр. 34), что кварц не является постоянным при температуре выше 900° . При длительном нагревании и соответствующей температуре он переходит в тридимит и кристобалит. Это превращение особенно заметно из того, что в противоположность β — кварцу с уд. весом в 2,65, новые модификации его имеют меньший уд. вес, а именно: тридимит — 2,27 и кристобалит — 2,33. При полном превращении кусок кварца, следовательно, увеличился бы в объеме при переходе в кристобалит на $13,7\%$, а тридимит — на $16,7\%$. Такой рост кирпичей в печном своде или горелке может привести к большим катастрофам. Поэтому, при изготовлении кирпича, рост его объема с температурой должен быть, по возможности, доведен до конца уже при его обжиге, т. е. еще до укладки в свод.

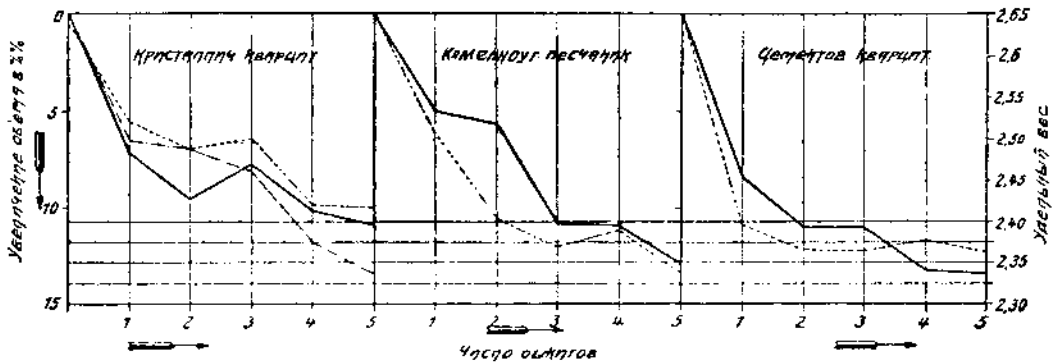


Рис. 218.

Мы видели (см. стр. 39), что превращение кварц-тридимит-кристобалит совершается, в общем, чрезвычайно медленно; такое же поведение также в резкой степени наблюдается и у кристаллического кварцита. Напротив, каменноугольные песчаники обнаруживают более скорое, а цементованные кварциты даже очень скорое превращение. На рис. 218 это наглядно представлено кривыми Энделля ¹⁾ (Endell).

Различные типы кварцита обжигались (каждый по 5 раз) при 1450°C . После каждого обжига и охлаждения определялся удельный вес. Оказалось, что из кристаллических кварцитов только один после 5-го обжига имел удельный вес, близкий к 2,33, между тем как каменноугольные песчаники уже после третьего обжига достигли уд. веса ниже 2,4. У цементированных кварцитов такое превращение обнаружилось уже после первого или второго обжига.

Из этого следует, что цементированные кварциты представляют собою лучший сырой материал для изготовления динасового припаса, так как при правильном их обжиге достигается наиболее полное и глубокое превращение кварца.

¹⁾ Stahl und Eisen, 1913 г., 1770.

Конечно, из кристаллических кварцитов тоже можно получать хороший, сильно превращенный „силиковый“ кирпич. Для этого требуется, чтобы большая часть кварцита (25%) была измолота в наивозможно более тонкую муку, и чтобы обжиг велся очень долго и при очень высокой температуре¹⁾. В странах, где нет каменноугольных песчаников и цементированных кварцитов, принуждены прибегать к такому способу работы. В Германии же, располагающей множеством месторождений цементированных кварцитов, нет надобности применять столь дорогую работу, поглощающую много топлива; целесообразнее пользоваться цементированными кварцитами.

Изготовление динаса. Кварцит размалывается на бегунах при при-
мешивании для связи, большею частью извести, в виде известкового молока, которое приготавливают из возможно более чистого материала. Помол продолжается до тех пор, пока не получается годная для формования масса. Количество извести и ее равномерное распределение очень важно, с одной стороны, потому, что известь ускоряет процесс превращения кварца (необходимо, поэтому, чтобы каждая частичка кварцита была равномерно окружена известью), с другой, — избыток извести сильно понижает огнеупорность продукта.

Подготовленная таким способом масса может формироваться от руки. Ее набивают в открытые формы малыми порциями и с большой тщательностью, дабы получить необходимую плотность и сплошное наполнение. Формование от руки применяется только в случае больших предметов и особых фасонных изделий, изготавливаемых в сравнительно малых количествах. Обыкновенного размера кирпичи прессуются на прессах, которые, вследствие малой пластичности массы, работают под очень большим давлением. Пользуются, главным образом, прессами с вращающимися столами.

Вышедшие из-под пресса сырые кирпичи подвергают сильной сушке в продолжение 24 часов, после чего их медленно и постепенно нагревают до температуры КЗ 15 (1435°) и так их держат в продолжение нескольких часов. Еще лучше для качества кирпича, если температуру доводят до КЗ 16 (1460°). Среди факторов, обуславливающих качество кварцевого кирпича, самым важным является обжиг.

Свойства динаса. Динасовый припас отличается своим высоким содержанием SiO_2 , которое редко бывает ниже 95%. В следующей таблице приведены несколько типичных анализов.

Таблица 76.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KNaO
96,25	0,88	0,79	1,85	0,14	0,39
96,18	1,33	0,68	0,99	—	—
95,74	1,29	0,62	2,10	0,08	0,17
94,50	1,70	1,10	1,85	0,15	0,60

¹⁾ Le Chatelier und Bogitch, Compt. Rend. 165, 742 (1917 r.), Dauphin, там же, 165, 1002 (1917 r.). Lux, Stahl und Eisen 41, 258 и 794 (1921 r.). Artzinger, там же, 792.

Высокое содержание кремнезема сообщает большую огнеупорность, которая отвечает КЗ 33 до 34.

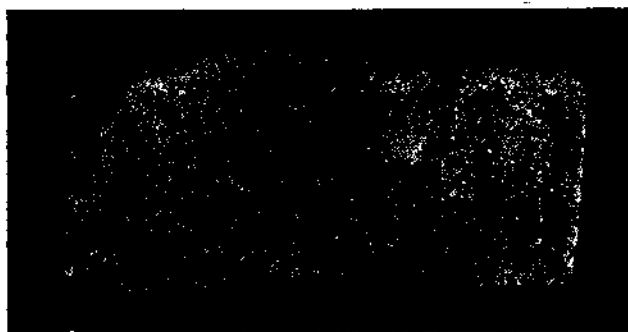
Как уже было отмечено на стр. 534, состояние конуса в момент „спадания“ может считаться сравнительно текучим; в таком состоянии кирпичная кладка невозможна, и возникает, потому, вопрос, насколько близко к точке плавления конуса может быть нагрета кирпичная кладка, чтобы не пострадала требующаяся от нее прочность. Как раз в этом отношении динас обнаруживает свои выдающиеся качества, благодаря которым он применяется в печном деле для выкладки подверженных наиболее высоким температурам частей. Только при наличии такого припаса стало возможным проведение таких процессов, как, напр., процесс Сименс-Мартенса. Хорошо обожженный кварцитовый кирпич сохраняет свой объем при нагревании почти до точки плавления; в крайнем случае он обнаруживает ничтожный рост объема, но, отнюдь, не усадку; размягчается лишь при температуре близкой к точке плавления конуса, а под давлением (см. стр. 566) может быть нагрет приблизительно до 1650° без наступления заметного размягчения; далее начинается резкое падение вязкости, и при 1710° до 1750° наступает плавление. У глины и шамота, несмотря на то, что они обладают столь же высокой температурой плавления конуса, что и кварцевый материал, размягчение начинается значительно раньше, иногда на несколько сот градусов ниже точки плавления, при этом их состояние постепенно становится все более и более подвижным, пока не достигает степени вязкости, присущей конусу при точке его плавления (см. стр. 566). Таким образом глина размягчается уже при температурах стеклоплавильной печи; она тогда становится несколько пластичной и способна поддаваться давлению кладки.

Упомянутое ценное свойство динаса присуще всякому имеющему достаточно высокое содержание SiO_2 силикатному припасу. Различие между разными сортами его, прежде всего, выражается в степени постоянства их объемов. Большое применение этого припаса в Сименс-Мартеновских печах с их очень высокими температурами дало возможность в течение последних лет многократно исследовать вопрос о постоянстве его объема. Результаты отчасти уже даны выше. Из них следует, что для указанной цели должен быть применен динас, кварц которого настолько изменен обжигом уже при изготовлении, что, находясь в кладке стен Сименс-Мартеновской печи, обнаруживает лишь ничтожный прирост. На германских заводах для этой цели пользуются почти исключительно сцементированными кварцитами, и сырой припас подвергается хорошему обжигу. Такой кирпич оказывается уже превращенным в достаточной степени; в нем кварца осталось ничтожно мало (см. рис. 225 на табл. III, стр. 546), вся остальная масса превратилась в тонко-кристаллическое скопление тридимита и кристобалита. Такой припас выпускается под названием динас I. Он вполне пригоден для стеклоплавильных печей, если они медленно разогреваются (см. ниже); вообще же для целей стеклоделия его следует считать слишком дорогим. Вопрос о цене, однако, не всегда является решающим: когда речь идет об очень высоких температурах или о форсированных плавках, всегда следует пользоваться кварцевым кирпичом I.

Там, где плавку чистого бесцветного стекла ведут в открытых горшках, необходимо иметь в виду, что сцементированные кварциты не так чисты, как лучшие кристаллические, и потому из кирпича I, сделанного из сцементированного кварцита, могут попадать в стекло загрязняющие примеси. В таком случае наилучшими оказались бы кирпичи из хорошего кристаллического кварцита, но таковой имеет в Германии в безукоризненно обожженном состоянии очень трудно.

Фабриканты огнеупорных изделий предлагают под различными наименованиями (силика II, специальные фабричные марки с различным числом звездочек и т. д.) известково-кварцитовые кирпичи, не подходящие для Сименс-

Мартеновских печей, но, по-видимому, вполне пригодные для сводов стеклоплавильных печей. Эти изделия содержат мало, или вовсе не содержат, сцементированного кварцита и изготовляются то из каменноугольного песчаника, то из кристаллического кварцита с добавкой молотого лома бывших в употреблении кварцевых кирпичей (для сокращения роста). Нет сомнения,



Зона 1. Зона 2. Зона 3.

Рис. 219.

что среди этих изделий встречаются такие, которые вполне удовлетворительно ведут себя в стеклоплавильной печи, но не всегда. В этом отношении мне удалось сделать следующие наблюдения:

Когда говорим о „росте“, то, даже при условиях Мартеновской печи, мы не должны понимать так, что целиком весь камень сразу увеличивается в объеме; в камне мы имеем дело со значительным падением температуры, начиная со стороны, обращенной к огню и далее наружу. На этом протяжении на разной высоте состояния не одинаковы.

На рис. 219 изображен взятый из печного свода кирпич. Он уже оплавился на протяжении одной трети своей длины. Для наглядности кирпич распилен по длине параллельно узкой стороне, что, таким образом, дает возможность рассмотреть вскрытую структуру. Можно явственно различить три зоны: 1. Оплавленную пламенем нижнюю сторону с жирным блеском и плотным изломом. Невооруженным глазом можно различить только однородную фарфорообразную спекшуюся массу с несколькими включенными в нее пузырьками воздуха. Эта зона полностью превратилась в кристобалит (подобно тому, как на рис. 19, стр. 36). 2. Далее, считая от огня, примыкает зона пористого характера, в которой наиболее крупные, молочного вида, кусочки кварца еще хорошо заметны простым глазом; в поляризованном же свете, под микроскопом, наблюдается глубокое превращение в тридимит. 3. Внешняя зона изменилась мало в сравнение с не бывшим в употреблении кирпичом: температура здесь не была так высока, чтобы вызвать изменение. Таким образом, превращение протекает зонами. Иллюстрируемый камень был подвергнут очень высокой температуре; при более низких температурах упомянутые зоны у

того же сорта кирпичей более узки. Пористый кирпич, в который глубоко проникли щелочные пары, обнаруживает более широкие зоны, чем более плотный камень.

При продолжительной работе оплавление свода сильнее. Рис. 220 и 221 изображают части выломанных сводов в сильно оплавленном виде. Здесь ясно видно, как, по мере проникающего вглубь оплавления, превращение захватывает все более высокие слои.

Кирпичи, таким образом, не увеличиваются в объеме целиком на всем протяжении, и, поэтому, нет большой опасности, что свод может быть раздавлен. В стеклоплавильном деле опасность лежит в другом, что может иметь столь же важные последствия, как обвал свода.

Находящаяся в стадии превращения зона также не увеличивается в объеме, вся целиком, как нечто однородное целое. В каждом камне содержатся уже превращенные, принявшие постоянный объем, части и неизменный кварц.



Рис. 221.

Как раз такие отдельные, сравнительно большие, кусочки кварца могут испортить стекло: они отстали в своем превращении и продолжают расти, вследствие этого давят на непосредственно окружающую их в камне среду, выдавливают лежащие перед ними более тонкие частички и сами выпадают; происходит, таким образом, медленное, но продолжительное, падение в печь мелких кусочков, которые в стекольной массе не растворяются и являются причиной камней в стекле. Этот недостаток никак не устранить, в таких случаях, приходится менять свод. Рассматриваемое явление скорее всего и сильнее происходит в печах с очень горячим ходом и реже наблюдается у нагретых более умеренно. У меня лично составилось впечатление, что описываемое явление чаще наблюдается у ванн для оконного стекла, где еще очень горячее пламя ударяет в противоположную стенку, чем у других стеклоплавильных печей.



Рис. 220.

Как раз такие отдельные, сравнительно большие, кусочки кварца могут испортить стекло: они отстали в своем превращении и продолжают расти, вследствие этого давят на непосредственно окружающую их в камне среду, выдавливают лежащие перед ними более тонкие частички и сами выпадают; происходит, таким образом, медленное, но продолжительное, падение в печь мелких кусочков, которые в стекольной массе не растворяются и являются

Неоспоримо, однако, также и то, что динасовые кирпичи, заключающие в себе сравнительно большие осколки не совсем превращенного кварца, могут и не обнаруживать только что описанного явления. Но если такой кирпич рассматривать под микроскопом, то оказывается (рис. 226 на табл. III), что, хотя превращение и не полно, кусочки кварца растрескались и не имеют больше острых ребер. Они обнаруживают ставшую изотропной краевую зону, причем весь разрез пронизан сетчатым образованием, обволакивающим каждый кусочек кварца. Сеть эта образована состоящими из тонкозернистых кристаллов тридимита нитями и играет роль связующего вещества. Добавленная для связи и равномерно распределенная в кирпиче известь действовала на кварц, растворила его и в качестве „минерализатора“ (см. стр. 69) превратила в тридимит. Если теперь, под влиянием последующего роста подобным образом включенного кварца, наступит известное разрушение структуры в краевой зоне, то частички кварца не выпадут, а будут удерживаться в своем положении упомянутой сеткой. Возможно, что здесь также действуют капиллярные силы жидких частей, заполняющих узкие промежутки. Кроме того, равномерно распределенная известь способствует восстановлению сетки в случае ее повреждения.

Приведенный взгляд подтверждается при рассматривании шлифов кварцевых камней, обнаруживших указанное выше выкрашивание в стеклоплавильной печи. На рис. 227 (табл. III) представлена структура кирпича из свода, который вскоре уже после выкладки должен был быть сменен, вследствие сильного выкрашивания и непрерывного загрязнения поверхности стекла.

Рис. 228 (табл. III) дает микрофотографию не бывшего в кладке стекольной печи кирпича, но взятого из партии, которая оказалась неудовлетворительной. В обоих случаях видны большие куски кварца, выделяющиеся среди общей картины своей цельностью и отчетливо резкими контурами. Сетчатое выделение нитей тридимита отсутствует. Короче говоря, все указывает на то, что эти камни не были достаточно обожжены. Следует также обратить внимание еще на одну важную особенность динаса, именно — на непостоянство теплового расширения. Все три модификации кремнезема обнаруживают (стр. 34 и 35) $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, связанное со скачкообразным расширением, а именно

тридимит	дает при прибл. 130°	увеличение объема в 0,40% (= 0,15% линейн.)
кристобалит	„ „ „ 235°	„ „ „ 3% (= 1% линейн.)
кварц	„ „ „ 575°	„ „ „ 1,35% (= 0,45% линейн.)

Рис. 222 дает удлинение между 0—1000°, изготовленных из трех модификаций кварца, стержней длиной в 1 метр (увеличение в $2\frac{1}{2}$ раза). Если разогрев печи производится не осторожно, упомянутое скачкообразное расширение может также вызвать повреждение структуры кирпичей, напр. при неосторожной выводке печи. А потому нагрев печи должен вестись с большой тщательностью и осторожностью; особенное внимание должен приковать к себе свод, когда рост температуры находится в интервале до 600°, т. е. пока свод не накалился. Если вышеупомянутое выкрашивание камней свода является

следствием только неосторожного разогрева, то оно непродолжительно и скоро прекращается.

Испытание кварцевого припаса. В германской стекольной промышленности пока не существует норм для кварцевого кирпича, применяемого при кладке стекольных печей. То, что говорится ниже, является, таким образом, только проектом автора, который просит указаний, насколько его предложение является практически приемлемым.

Анализ. В полном анализе вообще нет необходимости. Можно ограничиться разложением 1 гр. вещества плавиковой кислотой и дальнейшей обработкой остатка серной при нагревании. Остаток сернокислых солей составляет 8—14%; содержание глинозема не более 2,5%, извести не более 2%.

Истинный удельный вес дает хорошее указание на характер превращения. Надлежащим образом отобранную среднюю пробу превращенного в порошок кирпича отвешивают в пикнометре (А), вес которого с водою (J) до этого определялся. Отвешенная в пикнометре проба покрывается водою, из которой удаляется воздух при помощи вакуумного насоса; после того прибавляют воды до черты и все вместе взвешивают (В).

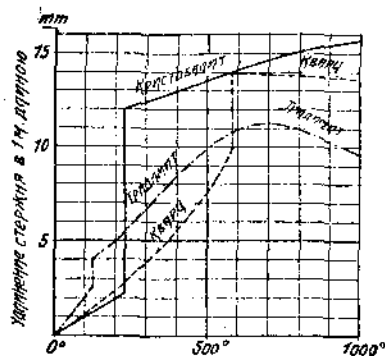


Рис. 222.

$$\text{Уд. вес } S_w = \frac{A}{J - B + A}$$

S_w для динаса I $\cong 2,35$, для II $\cong 2,40$.

Данные не всегда являются надежными, так как подмесь осколков старых кварцевых кирпичей может маскировать их своим более глубоко зашедшим превращением.

Характер шлифа в поляризационном микроскопе. Шлифы изготовляют Файгт и Гохгезанг (Voigt & Hochgesang) в Геттингене. Они должны обнаруживать мало неизмененного кварца и хорошо образованную сеть тридимита (ср. рис. 225 и 226).

Пористость. Кирпич взвешивается в сухом состоянии (G_i). Затем его кладут в воду и кипятят для удаления воздуха или покрывают водою, а воздух отсасывают воздушным насосом. Влажный камень быстро и осторожно обтирают, взвешивают (тоже немедленно) еще мокрым (G_n). Объем пор составит: $V_p = G_n - G_i$. Объем камня или его осколка (V_s) определяется в волюменометре (напр. Зегера), или он получается из истинного уд. веса (S_w): $V_s = \frac{G_i}{S_w}$. Объем пор в процентах, равный

$$\frac{V_p \cdot 100}{V_p + V_s}, \text{ не должен превышать } 20\%.$$

Постоянство объема. Определение производится в приборе Штегера (Steger) или Гирша (Hirsch) для определения размягчения (см. стр. 566). При этом исследовании не должно обнаружиться мгновенного роста. Точка размягчения при 2 кг. на см²: у динаса I: 1660—1670°, у динаса II: 1620—1630°. Где не требуется

особенной точности, это испытание производят след. образом: испытуемый камень нагревают до высокой температуры, постепенно и медленно передвигая его в горелке до печи, а затем обратно; он должен при этом остаться целым и не терять звона.

Временные нормы „О-ва Технологии Стекла“ (Provisional Specifications for Glass Refractories“, Society of Glass Technology) для применяемых в стекольной промышленности огнеупорных изделий требуют:

Состав: не менее 94% SiO_2 и не более 2% извести.

Огнеупорность: не ниже КЗ 32; определение в окислительной атмосфере при подъеме температуры на 50° через каждые 5 минут.

Дополнительный рост: пробный кирпич после 2-х часового обжига при КЗ 12 и охлаждения не должен обнаруживать линейного расширения более 0,75%.

Структура: кирпич должен иметь вид равномерно обожженного тела. Равномерное строение без дыр и без трещин.

Точность размеров: поверхности должны быть ровные; размеры не должны уклоняться от предписанных более чем на $\pm 2\%$.

2. Глинисто-кварцитовый припас.

О сущности понятия и составе этих камней см. стр. 534—536.

В изготовлении глинисто-кварцитового припаса применяемый кварцевый материал не играет никакой роли, так как усадка глины сглаживается ростом кварца. Для этих изделий может быть использован также песок. Важно, чтобы кварцит не был крупно-зернистый и чтобы изнашивание свода совершалось равномерно, без дефектов, подобных описанным на стр. 543.

Старые сводовые брусья, изготовлявшиеся самими стекольными заводами, принадлежат к этой категории. Глинисто-кварцевые кирпичи имеют, однако, тот недостаток, что плавятся под влиянием паров щелочей и капают в стекло (сосульки со свода, „Karrentropfen“), в котором трудно растворяются и, вследствие этого, дают свиль, шпир и т. п. (см. стр. 325). По этой причине все больше и больше оставляют кирпичи на глиняном цементе и переходят к динасу. Вследствие большей тугоплавкости кварцевого материала, сложенные из него своды должны, естественно, оказаться более долговечными.

Изготовление глинисто-кварцевых камней не отличается от фабрикации шамотовых.

II. Шамотные изделия.

1. Сырые материалы и их свойства.

По причинам, которые рассматриваются ниже, изделия, содержащие преимущественно глину, большей частью, не изготавливаются исключительно из сырой глины. Последняя играет при этом лишь роль пластичного связывающего вещества. Наряду с глинами употребляются непластичные огнеупорные, так наз. отошающие, вещества. Нашему рассмотрению подлежат, следовательно:

- а) пластичные сырые материалы—глины и
- б) непластичные сырые материалы: отошающие вещества.

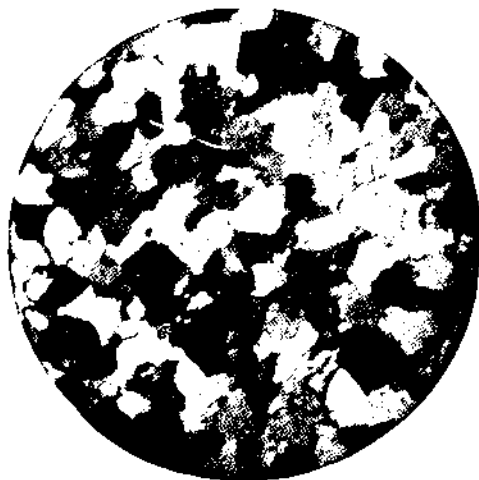


Рис. 223.

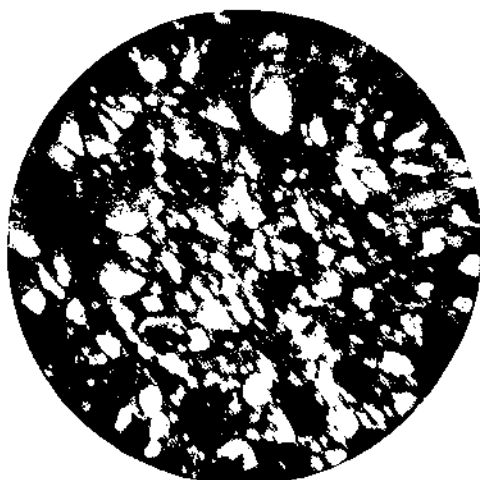


Рис. 224.

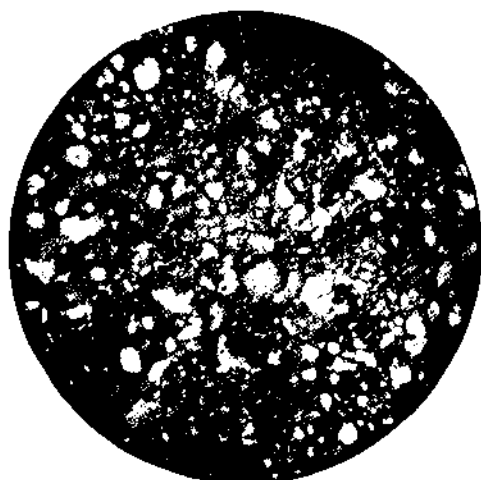


Рис. 225.

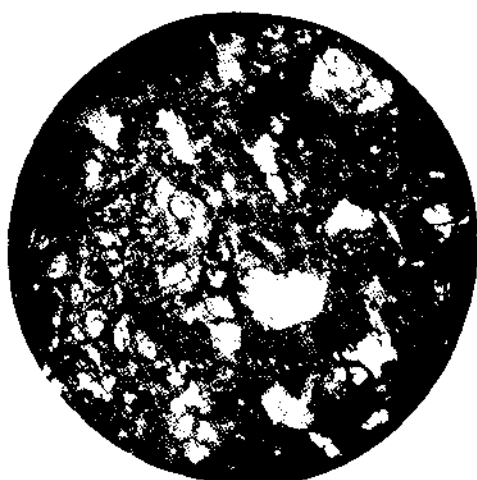


Рис. 226.



Рис. 227.



Рис. 228.

а) Глины.

Понятие. Глинами называются мягкие горные породы, образовавшиеся путем выветривания и, вследствие этого, тонко-зернистые, богатые алюмосиликатом и пластичные во влажном состоянии. Так как глины являются продуктами выветривания различного рода пород, то характер их чрезвычайно изменчив. С точки зрения керамиста отличительным признаком глины является содержание в ней определенного минерала состава $H_4Al_2Si_2O_9$ (каолинита) или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, представляющего собой, по Зегеру, истинное „глинистое вещество“ („Tonsubstanz“). Глины, употребляемые, преимущественно, для изготовления огнеупорных изделий, большей частью обладают высоким содержанием этого глинистого вещества.

Понятие „глина“ не всегда употребляется в приведенном выше смысле. В заводской практике ее часто называют „глиноземом“ (Tonerde). Но в понятии „глина“ уже заключается понятие „земля“; слово, состоящее из слов „глина“ и „земля“, является, потому, излишним. Слово же „глинозем“ химики применяют для обозначения окиси алюминия (Al_2O_3). В виду сказанного, пластичный сырой материал для керамики следует называть только „глиной“, а для окиси алюминия сохранить обозначение „глинозем“. Если хотят выдвинуть на первый план глинистый характер какой-нибудь земли, то говорят о глинистой земле или глинистой почве.

Свойства, обусловленные содержанием глинистого вещества.

Свойства, присущие, вообще, глинам, зависят, главным образом, от свойств „глинистого вещества“, которое в более ценных глинах является главной составной частью. В хорошо отмученном каолине, глинистое вещество является почти в чистом виде и в соответствии с формулой $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ имеет состав:

39,6% глинозема,
46,5% кремнезема и
13,9% воды.

В качестве минерала отчетливой кристаллической формы (моноклинические, напоминающие гексагональные, листочки) оно носит название „каолинита“. Среди его физических свойств особенно резко выделяется важное для применения глин свойство „пластичности“. Оно проявляется в том, что глины, будучи замешаны на воде, могут формоваться. Это свойство, которым в сильной степени обладает и стекло в периоде формования, приблизительно напоминает в своем проявлении поведение очень вязкой жидкости, которая поддается слабому давлению и после прессования сохраняет точный отпечаток формы, причем приданная этим способом форма остается, несмотря на действие силы тяжести, иначе говоря, предоставленная самой себе жидкость сохраняет постоянство формы. Пластичность глины объясняется тем, что вещество это не является плотной связной породой, а состоит из бесчисленного количества отдельных, крайне мелких листочков, которые

столь малы, что не уловимы даже под микроскопом. В каолине эти частицы несколько больших размеров и, потому, заметны под микроскопом. Их можно также обнаружить, если рассматривать в проходящем свете находящуюся в стакане жидкую взмученную каолиновую массу. Мы видим тогда мерцание, вызванное тем, что находящиеся в движении листочки располагаются к свету то широкой, плоской стороной, от которой свет отражается, то узкой, когда отражение сильно слабеет. У глины это явление значительно менее отчетливо, потому что их частички мельче, чем у каолина. На этом также основывается существенная разница в пластичности обеих разновидностей. Каолины, содержащие более грубые частицы, обнаруживают умеренную пластичность, тогда как глины обладают ею в значительно более высокой степени. Кроме того, глинам свойственна еще одна особенность, состоящая в том, что ее частицы окутаны особым слизистым веществом („коллоиды“), которое в то же время служит смазкой, облегчающей скольжение листочков друг по другу при изменении формы.

Обладающие свойством пластичности глины, смешанные с водой до пластичного состояния, становятся жирными на ощупь. Поэтому нередко говорят о „жирных глинах“ и подразумевают под этим очень пластичные; на том же основании глины с малой пластичностью называют „тощими“. На самом деле в глинах, называемых жирными, нет никакого жира.

С пластичностью глины тесно связана их связность, т.-е. свойство не давать сухой глине распасться, а также удерживать ее в примеси с посторонними телами, сами по себе не обладающими связностью. Всякий небольшой кусок сырой глины всегда представляет собою конгломерат бесчисленных крайне мелких частичек. Если возьмем такого же рода скопление тончайшего песка или тонко размолотой обожженной глины, то при помощи воды его можно привести в такое состояние, в котором масса, хотя с трудом, но будет формоваться; однако, полученный предмет обладает после высыхания столь ничтожной связью, что достаточно малейшего давления, чтобы частицы рассыпались в порошок. Отформованный же из сырой, необожженной глины предмет прочно держится после высыхания, притом даже и в том случае, когда к ней подмешаны посторонние тела, вроде, напр., поименованных ниже „отошающих материалов“. Чем сильнее связность глины, тем больше к ней можно прибавить отошающего вещества, без риска уменьшить необходимую для данного случая прочность.

Другое свойство глины, идущее параллельно с пластичностью и связностью, это *усушка влажной глины*. Способность влажной глины связывать вызвана тем, что между частичками, когда они влажны, находятся водяные пленки; по мере высыхания вода выделяется, частицы взаимно сближаются, и вся масса, вследствие этого, стягивается: занимаемый предметом объем становится меньше. Потерю в величине мы называем *усушкой* (воздушной усадкой). Если высыхание протекает правильно, то усушка во всех направлениях одинакова. Все отдельные части отформованного предмета усыхают в одинаковой степени, так что все измерения укорачиваются в постоянном

отношении. Рассуждая языком геометрии, можно сказать, что при высыхании из влажного отформованного глиняного предмета образуется подобное ему и подобно расположенное тело.

Но для того, чтобы этого достигнуть в действительности, необходимо, чтобы сушка производилась с величайшей осторожностью. Структура глины требует, чтобы в состоянии формования находящаяся между многочисленными тончайшими частицами водяная пленка была чрезвычайно тонка, настолько тонка, что обычным языком этого даже не выразить: толщина, вероятно, порядка миллионных долей миллиметра. Такие тонкие капилляры имеют свойство удерживать воду с невероятной силой. Отсюда становится также ясным, что требуется очень продолжительное время для того, чтобы капилляры могли вынести из внутренних частей на поверхность заметные количества воды.

В связи с этим следует вспомнить о том, что водяные постройки изолируются от напора воды защитными стенками из глины. Пластичная глина удерживает в формованном предмете замешенную воду при той же степени вязкости, с которой глина защитной стенки задерживает проникновение воды. Глина является, таким образом, „водоупорной“ (водонепроницаемой).

Крайне медленно поднимающаяся по капиллярам на поверхность вода тут же испаряется. Выступающие части предмета, углы, ребра и т. п. способны скорее высыхать, потому что в таких местах капилляры открываются наружу с разных сторон, и при том пути изнутри изделия здесь более короткие, чем по направлению к главным поверхностям. Таким же образом влияет неравномерное движение воздуха, уносящее в одних местах больше влаги, чем в других. Такое обстоятельство вызывает неравномерное сокращение предмета; такая усушка искажает его форму и вызывает в нем натяжения.

Но и при равномерном удалении воды по всей поверхности предмета может оказаться, особенно при слишком сухом воздухе и быстром равномерном его движении, что вода из поверхностных слоев испарится скорее, чем в состоянии притекать по тонким капиллярам из внутренних частей свежие количества влаги. Быстро высохшая поверхность задерживается тогда в усушке еще влажной внутренней частью. На поверхности создаются натяжения, которые, в случае слишком большой разницы в содержании воды между наружными и внутренними слоями, приводят к появлению трещин.

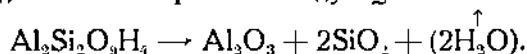
Рассмотренные выше свойства пластичности, связности и усушки тесно между собою связаны, так что глина, обладающая высокой пластичностью, обладает также сильной связностью и большой усушкой. Отсюда следует, что мероприятия, которые должны способствовать равномерному высыханию изделия, являются особенно важными в случае пластичных глин.

Среди химических свойств глинистого вещества следует подчеркнуть его разлагаемость концентрированной серной кислотой. Если обработать глину при нагревании крепкой серной кислотой (до выделения паров SO_3), то глинистое вещество ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) разлагается. Образующаяся при этом серно-алюминиевая соль растворима в слабой соляной кислоте,

а выделившаяся из молекулы глинистого вещества кремнекислота также легко переводится в раствор с помощью разбавленного раствора едкого натра (7 до 8%) или удаляется очень разбавленной (1/2 процента) плавиковой кислотой, тогда как осколки минералов, не являющиеся каолинитом, как кварц, полевой шпат и т. д., остаются неразложившимися. На этом основывается „рациональный анализ“¹⁾ глин, на основании которого можно сделать важные заключения об их составе.

При слабом нагревании из глины удаляется остаток поглощенной ею влаги; это происходит при температуре до 120°; выше ее в глине остается только химически связанная вода (две молекулы воды глинистого вещества и гидратная коллоидов). При дальнейшем нагревании сначала разлагаются гидраты коллоидов и органические составные части, что видно по тому, что при недостаточном доступе воздуха глина окрашивается в темносерый до черного цвет. Химически связанная вода, так наз. конституционная вода, начинает выделяться при 450°. Вначале, однако, это выделение происходит очень медленно, становится быстрее после 600° и заканчивается при 800°.

Названная отдача воды требует определенного расхода тепла, который проявляется в том, что при равномерном нагревании глины наблюдается в интервале между 600—800° сильная задержка в дальнейшем подъеме температуры. С выделением воды также связан полный распад глинистого вещества, который выражается в том, что обезвоженное при 700° глинистое вещество полностью растворяет в соляной кислоте свой глинозем. У недостаточно полно обезвоженных глин растворимая часть окиси алюминия соответствует потере воды. Необходимо, потому, представить себе, что в слабо обожженных глинах глинозем и кремнезем, хотя и тесно перемешаны, но химически не связаны. Процесс выделения воды можно выразить следующим химическим уравнением:



Получающееся из чистого глинистого вещества, после удаления конституционной воды, тело имеет состав

45,7% глинозема и
54,3% кремнезема

Выделение воды повлекло за собой еще одно чрезвычайно важное изменение в глине: именно потерю пластичности. Если глина только высушена, пусть даже в очень сильной степени, напр. нагреванием до 450°, то она при новом замешивании с водой вновь становится пластичной. Но после того, как нагреванием до 700° удалена так наз. конституционная вода, глина теряет свою важнейшую особенность, т. е. пластичность, навсегда и перестает быть глиной в настоящем смысле этого слова. Она превратилась в „обожженную глину“, „шамот“, хотя, быть может, еще и не в достаточной, с точки зрения практики, обожженный шамот.

На место пластичности появилось, однако, другое свойство—прочность, более сильное сцепление. „Сырая глина“ разбухает и размокает в из-

¹⁾ Sprechsaal-Kalender.

бытке воды, ее твердые частицы отдаляются друг от друга, благодаря медленному прониканию воды. Механическая обработка, перемешивание и нагревание ускоряют этот процесс. „Обожженная глина“ сделалась водонепроницаемой: частички положенной в воду обожженной глины не разъединяются. Глина стала прочнее, прочнее и в механическом смысле. Вот вызвать это-то изменение и является главной целью обжига глины. Сформированные из глины предметы должны таким путем приобретать свою прочность.

Правда, прочность, которая получается при температуре полного выделения воды, еще мала: изделия издают при ударе глухой звон; изменение объема в сравнение с сухим образцом оказывается незначительным; на место воды появились поры. Слабо обожженная глина является, следовательно, еще очень неплотной, пористой массой, т. е. массой, легко пропускающей жидкости и, в особенности газы. Если бросим в воду кусок такой слабо обожженной глины, то сразу же заметим оживленное выделение пузырьков воздуха, который вытесняется водой из пор.

При дальнейшем нагревании глины до более высокой температуры, происходят следующие изменения: поры становятся меньше, предмет делается плотнее и все больше и больше сжимается. К полученной во время высушивания „усушке“ теперь присоединяется „усушка после каления“ или „у с а д к а“ (огневая усушка).

С усушкой, как сказано, связано уменьшение пористости, которое, в конце концов, приводит к полному уплотнению. Это состояние у различных глин достигается при очень различных температурах (1000° — 1450°). Так как для техники и обыденной жизни плотность „черепка“¹⁾ имеет большое значение, то при оценке глин большую роль играет температура, при которой глина становится плотной, иначе говоря, — „температура плотного обжига“, „температура спекания“ (*Dichtbrandtemperatur*).

Между 960° и 1100° наступает новое превращение глины, повидимому, связанное с уплотнением свободного глинозема (см. выше). При внимательном наблюдении за ростом температуры обнаруживается, что все сильнее и сильнее нагреваемая глина в этом температурном интервале сама отдает тепло. Температура глины на короткое время делается выше температуры печи. Подобная экзотермическая реакция, однако, не является таким же типичным признаком глинистого вещества, как наблюдающаяся при 450° — 700° эндотермическая: эту же реакцию при той же температуре (960°) дают также смеси с коллоидным глиноземом. Это доказывает, что молекула глинистого вещества распадается при выделении воды.

Дальнейшей своеобразной особенностью в области температуры спекания (плотного обжига) является „рост“ известного рода огнеупорных глин с низкой температурой спекания. Если брусок из такой глины измерить непосредственно перед обжигом до наибольшей плотности, и затем после обжига, то обнаружим увеличение объема обожженного предмета. Причина обжига явления не выяснена. Можно только определенно сказать, что оно не вызвано превращением присутствующего кварца в тридимит (см. стр. 34), так как увеличение объема у глин,

¹⁾ О значении керамического понятия „черепок“ см. прим. 1 на стр. 560.

содержащих очень мало кварца, значительно больше, чем это могло получиться в случае превращения. На практике описанное явление вызывает мало внимания, так как оно там не улавливается. Обычно обжиг глины совершается без перерыва до нужной температуры; в результате получается довольно большая общая усадка, которая покрывает незначительный рост в последней стадии обжига.

Параллельно с усадкой и уменьшением пористости идет увеличение прочности. Черепок становится при ударе все более звонким; тонкие черепки после спекания издают почти такой же ясный звон, как и стекло.

При дальнейшем нагревании до температуры выше точки спекания скоро наступает процесс размягчения. Сначала он не замечен и может быть обнаружен только под большой нагрузкой. Тем не менее при подходящем наблюдении удастся установить, что даже чистое глинистое вещество начинает размягчаться при 1350° . С дальнейшим подъемом температуры размягчение растет очень постепенно: вязкость остается все еще значительной, пока, при КЗ 35 (прибл. 1750°), чистое глинистое вещество размягчится настолько, что изготовленный из него конус „спадет“ (точка плавления конуса). Этот значительных размеров температурный интервал между температурой начинающегося размягчения и точкой плавления и является характерным для глинистого вещества и глин. Там, где имеют дело с высокими давлениями, точка плавления конуса не является решающей. Уже указывалось, что в этом отношении кварцитовый кирпич имеет преимущества перед шамотным (см. стр. 541). На этот важный факт придется еще не раз сослаться.

При продолжительном нагревании в пределах температуры между спеканием и плавлением происходит выделение нового кристаллического вещества, которое раньше принималось за силлиманит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), теперь же рассматривается, как муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Эти кристаллы наблюдаются в шлифах, изготовленных из глин, долгое время прокаливавшихся при высокой температуре (шамотовые бруссы, отслужившие стеклоплавильные горшки, твердый фарфор) в виде тонких войлокообразно перепутанных иголок; их можно выделить с помощью плавиковой кислоты. Считают, что образование муллита становится заметным лишь при t° выше 1300° . Согласно любезного сообщения Зингера (Singer) им были обнаружены кристаллы муллита в каменной посуде уже при более низкой температуре. Так как муллит является чрезвычайно твердым, и его кристаллики в сильно обожженной глине представляют собой очень спутанную войлокообразную массу, часто полагают, что образование в обожженных глиняных изделиях муллита улучшает их прочность и прочие свойства.

Составные части глин. Под составными частями глин здесь понимаются не окислы, определяемые при химическом валовом анализе, а минералогически более или менее обособленные тела, мелко измельченную смесь из которых представляют собою глины.

Глинистое вещество. Главная составная часть глин — это так наз. глинистое вещество (см. стр. 547), свойства которого обуславливают качество и характер глин. Содержание глинистого вещества, однако, чрезвычайно изменчиво, причем его характер не один и тот же в разных глинах. Прежде

всего различна величина частиц. В то время, как в каолине величина частиц глинистого вещества может дойти до десятых долей миллиметра, у глин этот размер падает до ультрамикроскопической величины. В глине всегда наблюдаются частицы различной величины, причем их распределение по величине зерна также неодинаково в разных глинах. По этому вопросу у нас нет пока точных исследований. Обычный механический анализ слишком груб для тонких частиц глин. Вообще же можем сказать, что отличие каолина от глины прежде всего заключается в неодинаковой величине зерен. Этим же признаком различаются и разные глины, так как от него зависят главнейшие их свойства, как пластичность, связность, усушка и усадка. Глина, содержащая больше всего очень мелких и тончайших частиц, является наиболее пластичной. Чем мельче эти частички, тем более в глине проявляется коллоидный характер. Мельчайшие частички высоко пластичной глины, будучи взмучены в воде, ведут себя совершенно так же, как коллоидный раствор (см. стр. 194).

Некоторое понятие о тонкости зерна глинистого вещества дает гигроскопичность, которая лучше всего определяется над 10⁰/₀ серной кислотой.

Нет необходимости вводить особые названия для обозначения тончайших частиц (напр. *клайт*, как предлагает Меллор (Mellor), или коллоидная глина), так как химически они не представляют ничего другого, как обыкновенное глинистое вещество; трудно, кроме того, сказать, от какой тонины начиная, эта часть глины должна носить особое название.

Химический состав глинистого вещества дан выше. Действительный состав глины не всегда вполне точно отвечает этой формуле ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); Fe_2O_3 в небольшом количестве может замещать в названной молекуле Al_2O_3 . Образование из полевого шпата каолинита, вероятно, также не всегда было полным. Допускается присутствие небольшого количества содержащих щелочи промежуточных продуктов, которые так же, как и глинистое вещество растворимы в серной кислоте. Все же растворимая в серной кислоте часть очень близко отвечает названной формуле. О содержании слюды см. ниже „Минеральные примеси, содержащие щелочи“ стр. 554.

Итак, в то время, как химический состав „глинистого вещества“ почти не изменяется, его физические свойства (пластичность и связность) сильно колеблются. Поэтому, по содержанию глинистого вещества или глинозема нельзя сразу делать заключение относительно пластичности глины. Если это и имеет место с известным успехом в производстве зеркального стекла, то потому, что там всегда применяют совершенно однородные глины, которые различаются только по содержанию глинистого вещества или кварца.

Коллоиды. Помимо глинистого вещества, которое само отчасти является коллоидно распределенным в высокопластичных глинах, в глинах могут заключаться еще как неорганические коллоиды, так и органические. Неорганические коллоиды представляют собой гидраты адсорбционно связанных глинозема и кремнезема в непостоянных отношениях. Они названы Штремме (Stremme) аллофанами. На мой взгляд эти смеси в огнеупорных глинах играют весьма подчиненную роль. Более распространено и имеет влияние на

глины органическое вещество, которое называется „гумусом“. Последний увеличивает пластичность и связность. Окраска глин обусловлена, главным образом, содержанием гумуса. Различают двоякого рода гумус: 1) бурый гумус, родственный бурому углю и торфу; он, большей частью, растворим в щелочах; его присутствие благоприятно действует при отливании изделий. 2) Серый гумус, родственный илу, болотному илу и т. д.; этот едва растворим в щелочи и затрудняет литье. Он содержится во всех серо-синих глинах, напр., из Клингенберга, Саарау (синяя), Гроссальмероде и т. д. Прокаливание легко удаляет гумус. На отношение глины к высоким температурам не влияет.

Кварц (песок). После глинистого вещества кварц является наиболее постоянной и наиболее крупной составной частью глин. В огнеупорных глинах редко отсутствует кварц; многие пластичные глины, как напр., Вестервальдские или Гроссальмеродские, содержат его в значительном количестве. Вообще же можно сказать, что содержание кварца в огнеупорных глинах колеблется от 5 до 60%. Величина кварцевых зерен весьма различна: иногда она неощутимо мала, в других случаях несколько крупнее. Тонкость зерен кварца в глине играет большую роль: различие в величине зерна и содержании песка в значительной степени обуславливает различие глин. Механический анализ дает возможность судить, насколько мелки частицы кварца, однако, иногда они настолько тонки, что остаются при глинистом веществе. Тончайший кварц действует, как плавень; более грубый—как отошающий материал. В последнем случае глины ведут себя как искусственно отошенные кварцем массы. Содержание кварца, таким образом, уменьшает затруднения, встречаемые при сушке, понижает усушку и усадку.

Минеральные примеси, содержащие щелочи. С момента своего образования глины содержат, кроме названных включений, еще самые разнообразные минеральные примеси. В более чистых глинах, применяемых для изготовления огнеупорных изделий, в первую очередь необходимо назвать остатки частично измененных полевых шпатов; кроме того, нередко встречается слюда. Названные минералы содержат щелочи и действуют как плавни. Та их часть, которая при рациональном анализе не растворяется в серной кислоте, для краткости обозначается полевым шпатом.

Различные примеси. В то время, как ранее указанные соединения следует рассматривать как характерные составные части глины, последние еще содержат в колеблющихся количествах разного рода другие примеси, имеющие то или иное влияние на характер глины. Прежде всего в этом отношении следует назвать соединения железа, присутствие которых, главным образом, и вызывает окраску глин при обжиге. Глина, в которой нет железа, имеет после обжига чисто белый цвет; по мере увеличения содержания этой примеси, цвет после обжига колеблется, в зависимости от величины содержания, от светлого кремово-желтого оттенка до желтого и, наконец, красного. Железо может присутствовать в различных своих соединениях, при том как в форме закиси, так и окиси. Часть его, вероятно, замещает глинозем в глинистом веществе; остальное является свободной окисью. Могут присутствовать также силикаты железа. В огнеупорных глинах все перечи-

сленные соединения железа встречаются в небольших количествах; в переводе на окись они выразятся в пределах от 1,0 до 2,5%. Но уже и такие колебания играют роль при получении бесцветного стекла; окись железа попадает в стекло вместе с растворяющейся в нем горшковой массой и окрашивает его (см. стр. 190—191). Особенно неприятным, но, к сожалению, частым, спутником хороших огнеупорных глин является серный колчедан, встречающийся в более или менее крупных желваках, чаще в виде марказита (а не пирита). Более крупные включения легко отбираются. Так как они очень хрупки, то в мельницах размалываются до очень мелкой величины; после такого помола их уже не удастся выделить. Кусочки серного колчедана сплавляются с окружающей их массой в жидкие сплавы и, вытекая, образуют в горшках и ванных брусках свищи в тех местах, которые уже наиболее сильно разъедены стеклом. Если серный колчедан даже очень тонко размолот и весьма равномерно распределен в глине, то он во всяком случае понижает точку ее плавления и своим железом окрашивает стекло. Отмучивание, в особенности способом электроосмоса, полностью удаляет серный колчедан.

Известь, в виде углеизвестковой соли и гипса, встречается в огнеупорных глинах в небольших количествах, но, вообще, является их очень частым спутником. При значительном содержании CaCO_3 глина перестает быть огнеупорной.

Двуокись титана также содержится во всех глинах и, обычно, в небольших количествах; иногда ее содержание доходит до значительных размеров. При обжиге глин титан усиливает окраску от железа. Это же действие титана стекольщики переносят и на стеклянную массу, но это ничем не доказано. В некоторых глинах, а также в менее чистых песках, встречается ванадий. Его наблюдали в бурогольных глинах. Попадая в стекло из стенок горшка, ванадий может окрасить последнее в синий или зеленый цвет. Такой случай был замечен на одном заводе оптического стекла. В качестве красителя глин в редких случаях называют и молибден. В данном случае, вероятно, также идет речь о бурогольных глинах, залегающих по соседству с медистыми сланцами цехштейна.

Все глины содержат соли (главным образом, сернокислые) железа, извести, магния и щелочей; эти соли поглощены из грунтовых вод. При тщательном наблюдении удается очень хорошо проследить их действие, особенно их влияние на пластичность. При обжиге они иногда являются причиной налетов. Стеклоделы, обычно, обращают мало внимания на присутствие солей в огнеупорных глинах. С таким присутствием, однако, приходится считаться при отливании изделий; в этом случае оно может создать затруднения и, подчас, довольно значительные.

Рациональный и эмпирический состав. Как явствует из предыдущего, главными составными частями глин являются: глинистое вещество, кварц и „полевой шпат“—последний в смысле нерастворимой в серной кислоте и содержащей щелочи минеральной примеси. Этот состав легко и удобно определяется „рациональным анализом“¹⁾. Если и согласиться, что последний не очень точен, что его результаты не совсем удовле-

¹⁾ Краткая сводка приемов исследования, Sprechsaalkalender, 1925 г., 27.

творительны, вследствие того, что слюда отходит ¹⁾ к глинистому веществу, то все же он имеет преимущество в том, что дает возможность скоро определять количество присутствующего в виде песка кремнезема. Это очень важно не только с точки зрения керамики, где при составлении масс, обычно, придают большое значение отношению между глинистым веществом и кварцем (см. также о подразделении огнеупорных изделий на стр. 536), но и для качества огнеупорных изделий, применяемых в стеклоделии.

В этих изделиях кварц сохраняется невероятно долго. Так, в горшках, выдержавших 20 и более плавов при 1500°, можно в шлифах все еще обнаружить присутствие кварца. В прилагаемой таблице 77, где приведены играющие роль в стеклоделии огнеупорные глины, дан, поэтому, также и радио-нальный состав. Я особенно рекомендовал бы прибегать почаще, чем до сих пор это делалось, к этому подсобному в стеклоделии средству при оценке применяемых там глин, притом, главным образом, для быстрых текущих контрольных определений как самих глин, так и изготовленных из них масс.

Для установления величины зерна, присутствия красящих окислов, плавней и т. д., разумеется, нужен так назыв. эмпирический или валовой анализ, который даст количество каждого окисла в отдельности, независимо от характера соединения его в глине. Для полного изучения глины должен быть, следовательно, применен полный или элементарный анализ. В таблице 77 приведены также и полные анализы.

Типы глин. Определение главных и второстепенных составных частей глин показывает, что встречающиеся в природе их разновидности весьма многочисленны. Все попытки дать классификацию глин разбиваются об эту пестроту. Успех имеют только такие подразделения, которые ограничиваются небольшим числом больших классов с грубыми различиями, лучше всего те, которые разбиваются по признаку пригодности для того или другого назначения, так напр.: 1) кирпичные глины; 2) среднего качества глины для гончарного дела или простого каменного товара; 3) огнеупорные глины. Но уже такое подразделение не имеет ясных границ. Нас интересуют здесь только огнеупорные глины.

Не считаем возможным больше останавливаться на классификации глин. Обозначения: „глина для каменных изделий“, „горшечная глина“, имеют, конечно, известный смысл, но все же являются не резкими, так как одна и та же глина может быть применена (и действительно применяется) для разных целей. Деление по месторождениям, как напр. глины Вестервальда, Пфальца и т. д., в некотором отношении характеризуют материал, но тут следует иметь в виду, что глина часто сильно меняется не только на протяжении одного округа (месторождения), но и даже в одном карьере. Указание на геологическое происхождение только тогда имеет значение, когда оно пополнено добавочными признаками, напр. огнеупорная третичная глина, огнеупорный глинистый сланец каменноугольного возраста. Все эти признаки много говорят только специалисту, всесторонне знакомому с большим числом различных глин.

¹⁾ Метод, приблизительно определяющий содержание слюды, дан Каллаунером и Матейкой (Kallauner u. Matejka), Sprechsaal. 1914 г., № 25.

Состав и свойства некоторых огнеупорных глин ¹⁾.

Месторождение	Характер материала	Число пластинок	Противоположные H ₂ SO ₄ на 10% влаги	В а л о в о й а н а л и з						Р а ц и о н а л ь н ы й а н а л и з				
				Потери при прож.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	NaKO	Глини- стое ве- щество	Кварц	Полевой шпат	
{ Лётгайн-Мейсен (Löthain)	Очень жирный, сильно гумусо- вый, бурый	382	10,56	9,90	64,10	24,63	0,52	0,20	0,10	0,50	62,8	37,4	0,2	
				8,52	55,30	30,22	2,17	1,10	—	2,70	82,4	17,4	0,2	
				13,04	46,76	36,10	1,80	1,60	0,22	0,38	97,8	1,8	0,4	
{ Эбернган (Ebern- hahn, West- wald)	Очень жирный, меньше гумуса, серый	303	8,00	12,30	47,78	36,89	1,50	—	0,10	0,43	96,9	3,0	—	
				13,52	46,90	38,43	0,67	—	0,11	0,37	98,4	0,7	0,9	
				11,91	48,25	36,56	1,72	1,25	—	0,31	87,3	4,2	8,5	
{ Вильдгирейн (Wild- stein)	Жирный, белый	243	7,51											
{ Лаутерсгейм (Lau- tersheim)	Тощий, каолино- подобный, бу- роватый	231	5,88											
{ Цетлиц (Zettlitz)	Очень хороший каолин; как као- лин хорошо пла- стичен	149	3,02											
{ Гиршав (Hirschau)	Даже для каолина очень тощ													

¹⁾ По исследованиям Розенова (Dr Ing. Roselow) в лаборатории составителя данной книги (Roselow, Ueber Bildsamkeit der Tone. Diss., Hannover, 1911 г.).

Дальнейшее их рассматривание не является целью данного краткого очерка.

Среди огнеупорных глин все же резко различаются две довольно обособленные группы: каолины и настоящие глины. Совершенно точного разделения здесь также нельзя провести. Между ними имеются переходы, вроде так наз. каолиноподобных глин. Если, однако, под каолином будем понимать только такие глинистые образования, которые залегают на месте своего образования, то этим самым будет проведена довольно резкая граница.

О каолинах, их образовании и составе кое-что уже сообщено при рассмотрении вопроса о сырых материалах для плавки (2 глава, стр. 257). Для использования каолина в качестве керамического сырья важно, чтобы он был в значительной степени менее пластичен и обладал меньшей связностью, чем настоящие глины. Необожженный каолин рыхл, всегда окрашен в белый или почти белый цвет (исключение составляет красный каолин, встречающийся в Силезии), при обжиге остается пористым до очень высокой температуры, спекается и обнаруживает очень сильную усадку, большею частью, только при 1350° — 1450° . Его огнеупорность очень высока. В стеклоделии каолины, в качестве огнеупорного пластичного материала, применяются мало, так как опасаются высокой пористости и сильной усадки. Такой вывод, однако, следует проверить и, притом, исследовать, не может ли сильно обожженный каолиновый шамот применяться с успехом там, где желательно получать черепок, богатый глиной. Настоящие глины стали пластичнее, вероятно, вследствие дальнейшей переработки при естественном переносе от места образования до нового залегания. Они, потому, при высыхании чрезвычайно сильно сокращаются в объеме (см. стр. 548), обнаруживают, большей частью, низкую температуру спекания (см. стр. 551) и в сравнении с каолинами обладают (хотя часто не на много) меньшей огнеупорностью.

в) Отощающие материалы.

Затруднения, которые возникают при сушке и обжиге пластичных глин, вследствие имеющих место при этом сильной усушки и усадки (см. стр. 548), заставляют прибегать к добавке вготавливаемые огнеупорные массы таких веществ, у которых полностью, или, во всяком случае, в значительной степени, отсутствуют как названные свойства, так и, кроме того, связность, короче говоря, добавки *отощающих материалов*¹⁾.

Последние бывают различного характера: одни при обжиге совершенно не участвуют в обмене вещества с частицами окружающего связующего вещества. Такие сырые материалы называются *индифферентными отошателями*. Другие, наоборот, реагируют со связывающей глиной и с другими составными частями керамической массы, благодаря чему ускоряется процесс спекания и даже плавления массы. Такие отощающие материалы называются *плавнями*. Применение плавней при изготовлении огнеупорных материалов для стекло-

¹⁾ Относительно понятий „жирный“ и „тощий“ по отношению к глинам см. стр. 548.

деляя, в большинстве случаев, невозможно, так как приготовленные таким образом массы не были бы в состоянии выдерживать необходимые высокие температуры. Итак, при производстве огнеупорного припаса для стекольной промышленности, приходится иметь дело, главным образом, только с индифферентными отощающими материалами. Для краткости впредь будем их называть просто отощающими материалами, имея в виду их главное назначение, как отощателей.

Тощие глины. Связность, пластичность, усушка у разных глин проявляются в различной степени. Путем подмешивания к жирным глинам тощих удастся получить массу, в которой вредное влияние названных свойств, в той или другой степени, понижено. Одни тощие глины, при высоком содержании глинистого вещества, обладают малой пластичностью, и, таким образом, представляют собой каолины или каолиноподобные материалы, другие же, притом большая часть, заключают в себе весьма пластичное глинистое вещество, но сами глины от природы отощены огромным содержанием кварца. Тощие глины, обладающие необходимыми свойствами огнеупорности и спекания, вполне пригодны в качестве отощающих материалов, но, естественно, в ограниченном количестве, ибо за исключением сланцеватой глины и глинистого сланца не существует очень тощих глин, у которых отсутствовали бы полностью указанные выше недостатки. Однако, примешивание тощих глин все же полезно из других соображений. В одном и том же месторождении отдельные слои и различные места никогда не состоят из совершенно однородной глины, и массы, изготовленные из последней, могут колебаться в своих свойствах. А потому смешивают несколько сортов разных глин и тем понижают количество каждой из них, а вместе с этим и влияние каждого отдельного сорта. По этой причине весьма рекомендуется смешивать глины разных сортов, причем с таким расчетом, чтобы тощие с жирными между собой чередовались.

Сланцеватые глины занимают особое положение среди прочих глин. Они относятся к более древним геологическим эпохам и залегают, главным образом, в угленосной формации каменноугольного периода. Эти глины сильно изменились, вследствие очень продолжительного нахождения в пластах под высоким давлением, и потеряли при этом свою пластичность. Кроме того, особенно ценные сорта сланцеватых глин залегают в непосредственной близости с угольными пластами и для своего применения нуждаются в очистке от загрязняющих их углистых веществ. Лучше всего это достигается выжиганием, но последнее окончательно уничтожает всякие следы пластичности. В виду этого, сланцеватую глину следует рассматривать как отощающий материал, такого же рода, как обожженную глину или „шамот“ (см. ниже). Описываемые сланцеватые глины обладают весьма ценными свойствами в качестве сырья для изготовления огнеупорных изделий. Большое число месторождений, преимущественно округов Ракониц и Нейроде, отличаются особенной чистотой, и глины из них по составу очень близки к глинистому веществу. Огнеупорность этих сланцев может сравниться с огнеупорностью лучших каолинов; они уже от природы тощи и как раз в такой степени, как

это желательно; они стали таковыми, вследствие своего залегания с незапамятных времен под огромным давлением горных пород. Однако, для своего выжигания эти глины не нуждаются в столь же высоком жаре, какой необходим для получения хорошо обожженного шамота. У них, повидимому, еще остается способность испытывать при обжиге до высокой температуры известные имеющие тогда место изменения и, потому, весьма возможно, что глинистый сланец при обжиге участвует во внутренних изменениях огнеупорной массы с большей равномерностью, чем обожженный до индифферентного состояния шамот. Этим обстоятельством, быть может, объясняются те особенные свойства и преимущества содержащих глинистый сланец масс, которые проявляются в большей устойчивости по отношению к резким колебаниям температур. Хорошие глинистые сланцы разлагаются стеклянными сплавами в весьма слабой степени, что объясняется высоким содержанием глинозема. Это свойство необходимо иметь в виду при составлении масс для горшков и ванных брусьев, если желают избежать неприятностей, о которых речь будет ниже (см. стр. 568/9).

Шамот (обожженная глина) (см. стр. 535 и 550) является главным отошающим материалом при изготовлении огнеупорных изделий. Шамот может быть получен двояким путем: во-первых, как бой уже вышедших из употребления, многократно использованных и долго бывших в огне шамотных изделий, напр., бой шамотных брусьев, капселей из фарфорового производства, стеклоплавильных горшков и т. д. Считается особенно ценным то обстоятельство, что шамот, вследствие продолжительного или многократного обжига, возможно полнее претерпел все вызванные в глине высокой температурой изменения, что, как говорят, глина обожжена „до-мертва“ („tot gebrannt“). На этом основании в огнеупорной промышленности особенно излюблен бой применяемых в фарфоровом производстве капселей, которые многократно подвергались высокому жару фарфорового горна. Стеклоделы мало пользуются капселями, так как в своем собственном горшечном бое они имеют источник шамота с теми же свойствами. „Горшечный бой“¹⁾ должен быть до измельчения очищен не только от приставшего стекла, но с его поверхности (снутри и снаружи) следует удалить также слой самого камня, толщиной прибл. в 5 мм., куда из стекла могли проникнуть щелочи и известь и тем понизить огнеупорность этой части.

На большинстве заводов, однако, не хватает горшечного боя для полного удовлетворения потребности в шамоте и, поэтому, последний должен быть специально изготовлен путем обжига сырой глины. Продавцы наиболее ходовых огнеупорных глин поставляют также и шамот из тех же глин. Так как на стекольных заводах, обычно, применяют смесь из нескольких глин (по высказанным на стр. 559 соображениям), то таким предприятиям следует

¹⁾ Мы избегаем выражения „черепок“, потому что в керамике оно представляет более важное и часто применяемое понятие для обозначения обожженной массы предмета, особенно, если имеется в виду ее характер. Говорят, напр., в отношении каменной посуды — „спекшийся черепок“, фаянса — „пористый черепок“ и т. д.

самим готовить шамот. Желательно также, чтобы измельченный шамот, который идет на составление масс¹⁾, имел совершенно те же свойства, что и связывающая часть, а поэтому лучше всего готовить шамот из тех же гли и взятых в тех же пропорциях, что и для необожженной массы. Такая масса тщательно смешивается в глиномялке, режется на куски и обжигается. Что касается выбора температуры для обжига, то тут приходится считаться с двумя положениями. С одной стороны умеренно высоко обожженный шамот будет еще претерпевать сильные изменения при обжиге изготовленного из него припаса или разогреве последнего в первое время в плавильной печи (температура обжига шамота никогда не достигает температуры плавильной печи), иначе говоря, шамот будет вести себя прибл. так же, как необожженная часть массы, и, поэтому, вызовет в черепке меньше натяжений. С другой стороны, в слабо обожженном шамоте останется еще в значительной степени способность к усадке, которая передастся всей массе, если сама природа уже заблаговременно не позаботилась об уплотнении, как это имеет место у сланцеватой глины (см. стр. 559). Главной целью добавки шамота является стремление понизить способность массы „садиться“ и, поэтому, стараются широко применять сильно обожженный шамот.

Кварц. Кварц в качестве отощающего материала, кроме понижения усушки, имеет еще два важных свойства: 1) он не размягчается почти до точки плавления и 2) благодаря увеличению своего объема при высокой температуре, он выравнивает усадку глины. Этими двумя свойствами кварц действует в направлении противоположном усадке и размягчению глины и в данном отношении превосходит шамот.

Для отощения шамотных продуктов достаточно высокого содержания кремнезема и возможно малого плавней. Разновидность кварца (см. стр. 211 и 538) роли не играет, и, потому, для этой цели пользуются дешевыми сортами: кристаллическими кварцитами, кремневой галькой и песком.

Во всех случаях, где шамотные изделия приходят в соприкосновение только с пламенем и горящими газами, применяется грубозернистый кварц, так как указанные выше свойства выступают тем резче, чем зерно кварца крупнее. Там же, где шамотному припасу приходится иметь дело со сплавом или другим действующим в нагретом состоянии на него веществом, крупное зерно ведет к неравномерному оплавлению припаса и выкрашиванию из него частиц. По этой-то причине, стеклоделы принципиально отказываются от кварца, как отощающего материала. Но такое общее решение вопроса слишком односторонне. Кварц в тонком измельчении не вызывает неравномерного плавления и в достаточно сильной степени проявляет желательное действие. Это подтверждается благоприятными результатами, которые неоднократно получались с очень богатыми кварцем глинами (Гроссальмероде, Бельгийская глина в производстве зеркального стекла).

¹⁾ То, что в стеклоделении называется „шихтой“, у керамистов носит название „массы“. Количественные отношения составных частей массы называются составом массы, аналогично составу шихты у стеклодела.

Если хотят искусственно отощать кварцем, то необходимо прибегать к мелкому песку; желательно даже, если возможно, его молоть, дабы получить мелкую структуру.

Необходимо обратить внимание еще на одно явление. Стекольные сплавы в ваннах печей вдоль самых стенок движутся значительно медленнее (вследствие трения), чем дальше к середине; стекло, текущее вдоль стенок, находится, потому, в соприкосновении с последними более продолжительное время. Около более крупных кварцевых зерен образуется тогда зона более богатого кремнеземом стекла, и, потому, более склонного к расстекловыванию. В стекло также проникает и кварц, находящийся в стадии превращения; таким путем, вероятно, образуются наблюдающиеся выделения кристобалита (см. стр. 36, 60, 61 и 69).

с) Огнеупорность и размягчение глиняных масс.

Огнеупорность и размягчение глиняных масс, с которыми приходится иметь дело, обуславливаются, с одной стороны, содержанием так назыв. плавней, т. е. основных окислов щелочей, кальция, магния и железа, а с другой, отношением в массах между глиноземом и кремнеземом. Для огнеупорности не имеет значения, находится ли кварц в массе глины, как естественная примесь, или он введен впоследствии в качестве добавки. Не играет также особенной роли то, как в массе распределены плавни между сырой глиной и шамотом. В огнеупорных глинах плавни могут встречаться лишь в незначительных количествах, а потому их влияние играет второстепенную роль. Главным образом важно отношение $Al_2O_3 : SiO_2$. Когда речь идет о плавлении, то совершенно отпадает вопрос о том, был ли SiO_2 в глине связан или находился в ней в виде свободного песка, или же добавлен впоследствии (поскольку песок тонкозернист). Для лучшего и более верного уяснения вопроса, мы пока оставим без внимания другие примеси и рассмотрим, как протекает процесс плавки смеси, состоящей только из чистого глинозема и чистого кремнезема.

Система $Al_2O_3—SiO_2$. Как уже было указано на стр. 22 система $Al_2O_3—SiO_2$ в последнее время была вновь подвергнута исследованию Боуэном и Грейгом ¹⁾ (Bowen & Greig). Согласно полученным результатам (рис. 229) между Al_2O_3 и SiO_2 существует только одно соединение, притом не силлиманит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, как думали до сих пор, а муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, отвечающее составу 71,8% Al_2O_3 и 28,2% SiO_2 .

Далее, существует только одна эвтектика (см. стр. 13), притом между SiO_2 и муллитом. Ее приблизительный состав 5,5% Al_2O_3 и 94,5% SiO_2 ; ее точка плавления лежит при температуре $1545^\circ \pm 5^\circ$. Между муллитом и глиноземом нет эвтектики. Муллит плавится при 1810° , разлагаясь при этом в содержащий кремнезем и глинозем сплав и корунд (форма, в которой кристаллизуется глинозем). Рис. 229 дает диаграмму плавкости данной системы в виде более жирной кривой.

¹⁾ Journ. Amer. Ceram. Soc. 7, 238 (1924).

Применяя эти результаты при рассмотрении огнеупорности глин, необходимо иметь в виду, что эта кривая не есть кривая точек плавления, а скорее кривая растворимости.

Содержание глинозема в шамотных массах, с которыми приходится иметь дело в стеклоделии, колеблется от 25 до 45%. Если, теперь, станем постепенно нагревать до более высокой температуры смесь, напр., из 25% Al_2O_3

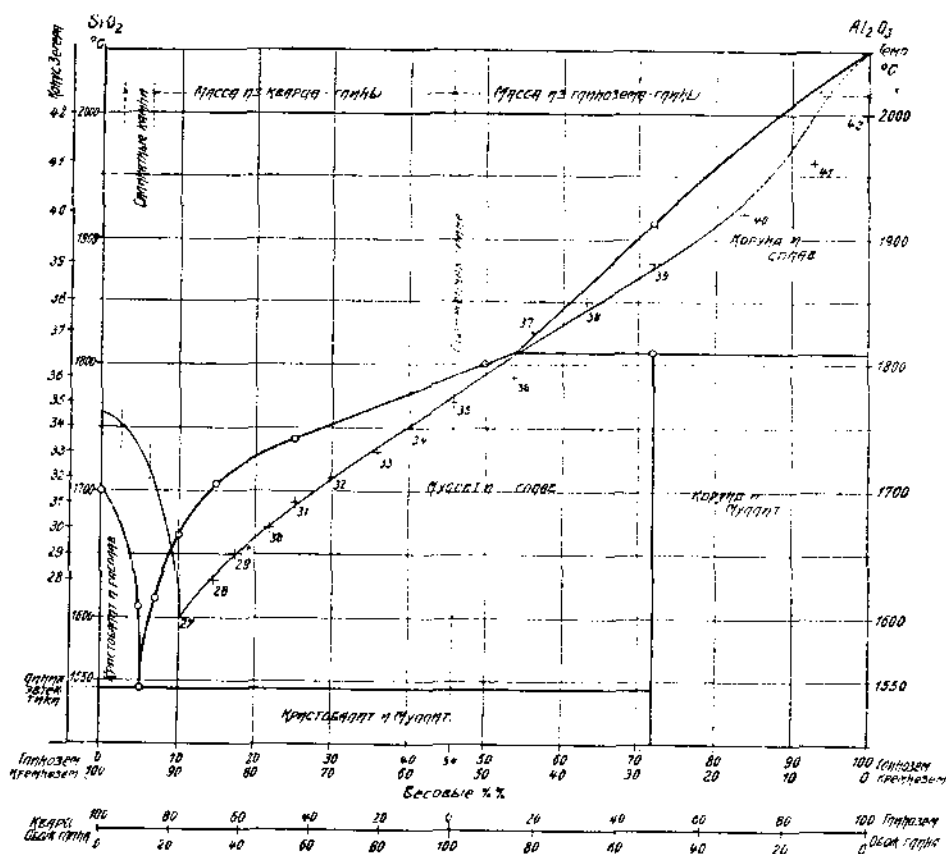


Рис. 229.

Al_2O_3 и 75% SiO_2 , то, согласно кривой, полное сплавление наступит при 1740°; но из этого еще не следует, что части смеси не начнут плавиться раньше. Кривая показывает, что при 1740° исчезают последние твердые частицы и что выше 1740° не может больше существовать ничего твердого. Но начало плавления наступает много раньше, а именно, в эвтектике, оно наступает, лишь только перейдем проходящую через 1545° эвтектическую линию. В зависимости от состава, уже при 1545° образуется большее или меньшее количество эвтектического сплава, причем, в случае присутствия 25% Al_2O_3 , на эвтектику приходится приблизит. 70% всей смеси. Ясно, что такой большой процент уже вызывает заметное размягчение. Последнее было бы еще сильнее, если бы смесь кремнезема и глинозема не обладала чрезвычайно большой вязкостью.

Далее следует иметь в виду, что определение огнеупорности, вообще говоря, относится к определенной степени вязкости (см. стр. 552). Эта отвечающая падению конуса Зегера вязкость наступит, однако, раньше, чем расплавились последние остатки твердого вещества. Что это так, известно всякому работавшему с конусами Зегера по молочному помутнению, которое эти конусы обнаруживают. Они никогда не плавятся в прозрачную массу с полным исчезновением твердых частиц. На этом основании нужно ожидать, что точки плавления шамотных масс лежат ниже, чем то показывает в диаграмме плавкости предельная кривая твердо-жидкого состояния. Это, действительно, подтверждается рис. 229, где крестиками отмечены состав и точки плавления конуса Зегера выше 28 №. Точки плавления конусов лежат, разумеется, выше эвтектической линии, так как состав и степень размягчения сплава при 1545° еще не достаточны для того, чтобы вызвать спадание конуса. Они лежат ниже предельной линии твердо-жидкого состояния, притом до конуса 28 тем ниже, чем ближе приближаемся к эвтектике, т. е. чем больше в данной смеси имеется эвтектики.

Наиболее богатые кремнеземом смеси в этом отношении составляют исключение. У них точка плавления конуса везде лежит выше предельной линии твердо-жидкого состояния, потому что кремнеземные сплавы, даже после того, как окончательно перешли в жидкое состояние, еще так вязки, что конус еще держится, не спадает. Только при дальнейшем нагревании, в среднем на 100° выше предельной точки, вязкость уже настолько уменьшается, что конус спадает. Как раз у названных смесей особенно проявляется задержка плавления (см. стр. 44).

Так обстоит дело, когда мы исходим из смесей, состоящих только из чистого глинозема и чистого кремнезема. Между тем огнеупорные глины содержат, хотя и небольшие, но все же заметные, количества так назыв. плавней, т. е. таких составных частей, которые еще больше снижают начало плавления. Но тут наши познания пока еще недостаточно точны, потому что системы, состоящие из трех и более компонентов, очень мало изучены. Однако, стоит взглянуть на пространственную модель тройной системы $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ (см. стр. 30), чтобы увидеть, как сильно понижают точку плавления небольшие количества извести.

В нашей обстановке речь идет, главным образом, о смесях, богатых глиноземом и кремнеземом. Для таких смесей известны следующие эвтектики (в весов. процентах) с отвечающими им точками плавления:

CaO	Al_2O_3	SiO_2	
23	15	62	1165°
16	37	48	1510°
10	20	70	1345°
6,7	17,5	75,8	1470°

Из приведенных цифр, таким образом, видно, что еще ниже 1200° примесь извести уже влияет на образование эвтектики. Правда, при, обычно, ничтожном в огнеупорных материалах содержании извести,

количество могущей образоваться эвтектики очень мало, но уже при 1350° 1% извести может, согласно приведенного состава, образовать 10% эвтектики. Но, помимо извести, еще присутствуют, даже в несколько большем количестве, щелочи, которые действуют, как плавни. Соответственные системы не исследованы настолько подробно, как рассмотренная система с известью, но насколько это действие может быть сильно, показывает напр. эвтектика 27 LiO_2 , $11,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$, $61,5 \text{ SiO}_2$ плавящаяся уже при 950° (1).

Из всего только что изложенного вытекает, что уже при 1200° некоторая немалая часть огнеупорной глины или шамотной массы переходит в жидкое состояние. Она смачивает соседние, еще не растворившиеся, частицы. Благодаря поверхностному натяжению жидкости (см. стр. 82), эти частички стягиваются вместе и, таким образом, вызывают указанное выше спекание (см. стр. 551). С дальнейшим подъемом температуры жидкость шаг за шагом растворяет все большие количества глинозема и кремнезема. Вспомним теперь, что при обжиге глины разрушается (см. стр. 550) пространственная решетка каолининовой частицы, вследствие чего получается тончайшее распределение кремнезема и глинозема, причем образовавшиеся мельчайшие частички смочены вязкожидкой массой. Мы тут, следовательно, имеем дело с совершенно аналогичным явлением, имеющим место при замачивании глины при обыкновенной температуре. Пока взято мало воды, скажем 10%, трение между частицами еще столь велико, что пластичность обнаруживается только при очень высоком давлении; при дальнейшем же увлажнении (до 16—20%) получается материал, уже пригодный для работы: изготовленный из него предмет сохраняет форму, на него еще не действует сила тяжести. Однако, достаточно небольшого давления, напр., пальцем, чтобы форма изменилась. При еще большем прибавлении воды глина становится настолько мягкой, что совершенно теряет приданную ей форму. Точно такие же переходы имеют место во время обжига глины при высоких температурах, но с той разницей, что с ростом температуры увеличивается количество жидкости и уменьшается количество твердых частиц, которые, по мере разжижения, все больше и больше исчезают.

Итак, следовательно, размягчение глины значительно ниже точки плавления конуса, оно начинается с момента образования первой, наиболее низко плавящейся эвтектики и в дальнейшем все более и более усиливается.

Этот недостаток шамотных масс крайне неприятен, но нет возможности его устранить, ибо его существование основано на законах природы. Из рассмотренного поведения шамотных масс видно, что при температурах выше 1300° они становятся более или менее пластичными, но все еще обладают такой вязкостью, что при нормальных условиях сохраняют приданную им форму. Рассмотренная выше эвтектика смеси из чистого глинозема и чистого кремнезема указывает на то, что с приближением к этой эвтектике, лежащей при 1545° , т. е. в области 1500° , шамотные массы находятся в крайне критическом состоянии. Незначительный дальнейший подъем температуры увеличивает количество эвтектического сплава настолько сильно, что вязкость массы уже не в состоянии выдержать какую бы то ни было нагрузку. Подобное же явление имеет место при горячем ходе печи у стекло-

плавильных горшков, когда стекло уже пошло на очистку, а огонь своевременно не был сбавлен (см. стр. 584).

Изложенные соображения показывают, как важно изучать характер размягчения глин и глиняных масс. И, действительно, в течение последнего десятилетия очень много занимались выработкой методов подобного испытания глин¹⁾. Изготовленные для этого приборы основаны на том, что испытуемая проба подвергается постепенному нагреванию в электрической печи (криптоловой печи). На пробе устанавливается угольный стержень, который на нее давит с определенной нагрузкой, большей частью 2 кг. на каждый см². Самопишущее приспособление, отмечающее изменения пробы в увеличенном масштабе, записывает расширения и сокращения; одновременно измеряется периодически и температура. Оказывается, что у огнеупорных глин при температуре, большей частью, выше 1350° наступает отчетливое постепенное паде-

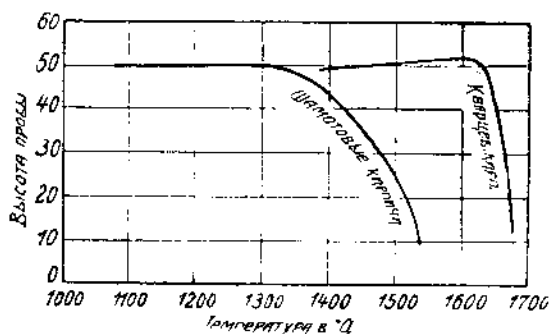


Рис. 230. Размягчение глиняных и известково-кварцевых масс.

ние кривой. На рис. 230 представлены для сравнения две кривые: одна для шамотового кирпича, другая для кварцевого. Они ясно показывают, что глиняная масса начинает размягчаться значительно раньше, чем кварцевая.

Проведенная выше параллель между размягченной под влиянием нагревания шамотной массой и замешанной на воде глиняной дает понятие о том, почему сильно обожженный шамот, с не очень мелким зерном, будучи примешан

к глине, делает ее несколько более устойчивой против температурных колебаний. При продолжительном нагревании в глине происходит перекристаллизация; если присутствует особенно много кварца, то происходит большое прорастание массы кристаллами тридимита, которые в жидкой глиняной массе образуют скелет, препятствующий возможным перемещениям. На рис. 231 показан шлиф куска от разбитого горшка. Здесь видно зерно, которое принадлежит черепку из старого, вышедшего из употребления, горшка. Зерно это сплошь пронизано кристаллами тридимита. Эти места сами по себе менее подвижны, чем свежее обожженные части горшка. Если таких участков много, то они трутся друг о друга и тем понижают подвижность всей массы. Тут происходит то же самое, что при выработке массы с крупнозернистым шамотом: она является менее пластичной, чем, напр., соответственные фарфоровая или фаянсовая массы, содержащие тонко измельченные отошающие материалы. На том же основании масса, содержащая грубо-зернистый кварц, который растворяется крайне медленно и сохраняет свою прочность до наи-

¹⁾ В Германии приняты два прибора: прибор Штегера (Steger), изготавливаемый О-вом „Атом“ в Берлине-Штеглице и аппарат Лаборатории глиняной промышленности (Tonindustrie-Laboratorium, Berlin, NW, 21. Dreysestr. 4).

более высоких температур, является устойчивее, чем масса с мелкозернистым кварцем. Такого рода крупнозернистые кварцевые массы не применяются, однако, в стеклоделии по выше приведенным причинам.

Если упомянутое действие перекристаллизации действительно имеет место, то стекольный горшок должен бы со временем стать более устойчивым. К сожалению, производственная статистика не настолько точна, чтобы доказать это. Я думаю, что, если сопоставить частоту пропажи горшков с количеством произведенных в них плавок, то окажется, что большая часть пропаж падает на горшки, выдержавшие меньшее число варок. Если горшок уже выдержал известное число плавок, то он погибает (если только не перегрет) не от размягчения, а от изнашивания, вследствие действия сплава.

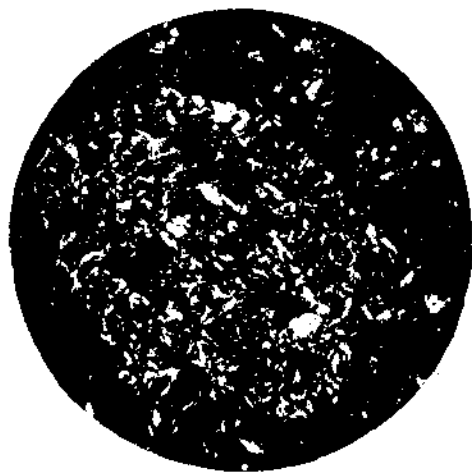


Рис. 231.

Этими соображениями, по моему, можно объяснить раннее размягчение глин, каковое явление отмечается в литературе ¹⁾, как не объяснимое.

2. Подготовка сырых материалов и выработка массы.

а) Подготовка сырых материалов.

Глины. Очистка глин не входит в задачу стекольного завода. Он должен получать ее в готовом для применения виде. Тут следует только отметить, что некоторые способы очистки, особенно отмучивание по способу электроосмоса ²⁾, дают прекрасные результаты и высокосортный материал. Глина для массы должна быть тонко размолота; для этой цели ее прежде всего следует высушить, что, большею частью, достигается путем вылеживания под навесом. Для измельчения глины применяются бегуны (см. стр. 285), дезинтеграторы (см. стр. 287) и шаровые мельницы (см. стр. 286). Чтобы при замешивании глина равномерно набухала, она должна быть тонко просеяна. Для этого употребляются сита с 14—16 петлями на погонный дюйм (см. стр. 289). Что не проходит через отверстия, возвращается для перемола.

В стеклоделии пока недостаточно уделено внимания просеиванию глины пневматическим путем, благодаря которому вместе с потоком воздуха из мельницы выносятся тончайшая пыль, оседающая в сепараторе, тогда как более грубый материал возвращается в мельницу.

¹⁾ Hanp. Strassmann, Industrie feuerfester Steine und ihre Aufgaben für Gaswerke und Kokereien. Bücher der d. Keram. Ges., т. I Bonn 1921 г. Litinsky, Schamotte und Silika (Leipzig) Изд. Spamer 1925 г.

²⁾ С помощью электроосмоса работают заводы в Ходау (Chodau) бл. Карлсбада и Гроссальмероде. Завод в Штаудте (Staudt) бл. Монтабаур в Вестервальде прекратил работу.

Этот способ дает возможность обойтись без просеивания и получать, при этом, более тонкий помол и в желаемой степени. Существующие для этой цели оборудования хорошо продуманы, дают большую производительность и не очень дороги.

Отощающий материал. Сильно обожженный шамот разбивают в дробилке и измельчают на бегунах или шаровых мельницах, притом довольно тонко. Так как в стеклоделии необходим возможно более плотный черепок, то выбирают величину зерна редко крупнее 2—3 мм. Исключение составляют бруссы для пода ванной печи и нижние части правильных плит, для которых требуется более грубое зерно. Производители огнеупорных изделий путем просеивания разделяют шамот по величине зерен; полученные фракции они смешивают в определенных количествах, притом так, чтобы мелких зерен было как раз достаточно для заполнения остающихся между более грубыми зернами пор. Весьма важно (хотя у стекольщиков это не принято) использовать также получающуюся при помоле шамота муку, а не отсеивать одни только зерна величиною, напр., в 2 мм. Только этим путем можно получить равномерное распределение в массе шамота и сырой глины.

Кварц применяется редко. Где это имеет место, с ним поступают так же, как и с шамотом.

б) Обработка масс.

Выбор рецептов для масс. При выборе состава массы приходится между двумя крайностями искать правильную середину. С одной стороны, во избежание перемещений в массе при действии огня, приходится примешивать возможно больше отощающего материала, но с другой, эта мера идет в ущерб пластичности, которая и ставит предел применению таких примесей. Чтобы все же иметь возможность вводить в массу возможно больше отощающих добавок, применяют очень жирные глины. Но и в этом случае приходится быть настороже, чтобы не выйти за известные пределы, ибо такие глины вызывают затруднения в смысле усушки и усадки.

Стремление согласовать все эти противоположности привело к выработке для массы рецептов, которые, в общем, оказались довольно близки друг к другу. Они приблизительно колеблются около состава такого порядка: 50% сырой глины и 50% шамота. Таблица 78 содержит сводку обычных составов масс для горшков, кранцов и т. д.

На основании приведенных выше соображений (см. стр. 559) в качестве сырца берут несколько сортов сырых глин, чтобы этим парализовать колебания, возможные в отдельном сорте. При выборе глины и шамота весьма важно иметь в виду такую массу, которая возможно равномернее разъедалась бы стекольным составом. Этой цели можно добиться и путем более сильного обжига готового предмета, напр. горшка путем более „горячей“ выводки в печи (до глазурирования боем или до насыпки материала). Это особенно важно при применении в качестве шамота сланцеватой (шиферной) глины (см. стр. 559), обладающей свойством придавать массе большую термическую устойчивость (см. стр. 174). Сланцеватая глина, в сравнение с другими шамотами, обла-

дает, кроме того, также более сильной устойчивостью против разъедания сплавом. Если изготовленный с примесью шиферной глины горшок или ванный брус недостаточно обожжен, то глина-сырец растворяется скорее, чем сланцеватая, причем происходит следующее. Облекающий частицы шиферной глины сырец растворяется, а труднее растворимая сланцеватая глина переходит в стекло. Поверхность такого горшка разъедается тогда страшно неравномерно („Ячеистая структура“). Рис. 232 изображает кусок стенки такого горшка. Сланцеватую глину не следует применять в зернах крупнее 1,5 мм. Изделие, кроме того, должно быть сильно обожжено прежде, чем оно придет в соприкосновение со стеклом, иначе говоря, оно должно быть предварительно обмазано стеклянной массой. Дать какое либо руководящее начало или систему для составления масс является все еще невозможным, так как отсутствуют необходимые для того основания. Все же, при выборе состава для массы существуют два принципа. Для таких горшков, которые находятся долго в печи и подвергаются очень высоким температурам, предпочитают череп с высоким содержанием глинистого вещества.



Рис. 232. Кусок неравномерно разъеденной стенки горшка.

В массах же, из которых изготавливаются „литейные“ горшки (зеркальное производство), стараются возможно больше увеличить содержание кварца, для чего применяют очень богатые кварцем глины. Состав массы приблизительно выше упомянутого порядка, т. е. около 50 частей сырца и столько же шамота. Каждый из них содержит в себе несколько больше половины кварца. Заводы С-т Гобэи (St Gobain) на основании своей практики рекомендуют следующий рецепт, принятый всеми европейскими стеклоделами для зеркального производства: смешивают 50 частей глины и 50 частей шамота (горшечный бой + свежий шамот). Сырец состоит из двух глин: очень песчаной (тощей) и жирной, т. е. содержащей мало песка (обычно бельгийского происхождения), с таким расчетом, чтобы в смеси получилось от 10% до 13% (обыкновенно 12,5%) так наз. „активного глинозема“, т. е. глинозема необожженной глины. Помимо только что приведенного указания вообще нет никаких правил для составления масс, особенно таких, которые бы освободили от рецептов, основанных только на определенных глинах. Реформа в этой области представляет собой одну из главнейших задач стеклоделия. А пока что, мы, за недостатком других указаний, вынуждены ограничиться ссылкой на некоторые составы масс и дать их в таком виде, как их применяет практика.

Т а б л и ц а 78.

Составы масс для горшков, кранцов, лодочек и мостов.

№№ по порядку	Месторождения	Авторы	Отвешенные части		
			Сырая	Обожженная	Горшечный бой
1	Гроссальмероде	Шнурпфейль Г.	10,5	6	6
2	"	Жакар I. (оконное стекло)	4	3	2
3	"	Данные самого Гроссальмероде	5	6	—
4	"	Т о ж е	1	2	—
5	"	Рюль Д. в Миндене	2	1	1
6	Кобленц	Шнурпфейль Г.	3	4	—
7	Вестервальд	"	2	2	1
8	Валлендар	Чейшнер (для белого полого стекла и хрусталя)	13	5	5
9	"	Ичерт и сын-я	1	1	1
10	Гроссальмероде	"	4	2	3
	Мейссен	"	2	—	2
11	Гроссальмероде	Шнурпфейль Г.	5	3	3
12	"	"	2	1,5	1,5
13	Греден	"	2	1	1
14	Мейсен	"	1	—	—
	Гроссальмероде	"	1	—	1
	Ракониц	"	—	2	—
15	Клингенберг	"	5	2,5	2,5
	Кобург	"	4	2	2
16	Бунцлау	"	3	3	1
17	Мейссен	"	2	2	—
18	Бризен	"	4	—	3
	Гроссальмероде	"	6	—	—
	Капсельный бой	"	—	8	—
19	Кайерлих	"	2	2	1
20	Валлендар	"	2	1	1
21	Вильдштейн	"	5	3	2
22	Бланско	"	5	4	2
23	Грюнштадт (Пфляц)	"	2	1	1
24	Геттенлейдельгейм (Пфляц)	"	2	1,5	1
25	Деггендорф	Фламм	10	6	6
26	Клингенберг	"	10	5	5
27	Кельгейм	"	9	5	4
			11	5	5

№№ по порядку	Месторождения	Авторы	Отвешенные части		
			Сырая	Обожженная	Горшечный бой
28	Шварценфельд	Фламм	8	5	5
29	Лонго	"	7	—	—
	Шварценфельд	"	7	5	5
	Клингенберг	"	5	—	—
30	Намюр (Ардуаз)	Драле (оконное стекло)	7	5	5
31	Андени	" " "	8 7	5 5	5 5
32	Форж-лез-О	Чейшнер	10	5	5
33	"	"	5	5	—
	Пфальц	"	6	—	5
34	Форж-лез-О	"	10	—	—
	Бедуэн	"	4	4	5
35	Лонго	} Для оптического стекла, фаянса и крона	6	—	—
	Намюр		6	5	5
36	Стурбридж	"	8,5	5	5

Приготовление массы. Количества отдельных составных частей массы, большей частью, берутся по весу, а не по объему, и насыпаются слоями, друг над другом, в неглубокую колоду. Сюда же наливается из лейки необходимое количество воды. Для пластичности массы очень важно, чтобы пропитывание и связанное с этим набухание глины шло возможно равномернее. Где в распоряжении имеется теплая вода, ее следует предпочесть. Воду следует прибавлять с осторожностью: избыток ее делает массу слишком мягкой и неустойчивой. Равномерное удаление избытка воды является чрезвычайно трудным. Вырабатываемые в стекольном производстве массы содержат от 16 до 20% воды, чаще всего около 18%, рассчитанных на готовую для формования массу.

После замочки масса должна быть перемешана. Раньше это делалось путем перелопачивания и проминания ногами. В настоящее время широко распространена глиномялка (тонштейдер),—цилиндр с мундштуком и вращающимся внутри бесконечным винтом (шнек). Находящаяся в колоде масса режется вертикально через всю толщу, так что на лопату набираются все замоченные слои. В таком виде масса подается в тонштейдер, где она очень тщательно перемешивается. Рекомендуется повторная переработка, для чего выходящую из мундштука ленту режут на части и вновь бросают в глиномялку.

На некоторых заводах считают недостаточной такую обработку и массу добавочно пропускают через особые машины для смешивания, напр., Вернера и Пфлейднера (Werner u. Pfeleiderer) или другие подобные приспособления, которые месят массу таким же образом, как месят тесто. Я думаю, что результаты не соответствуют затраченным средствам, так как при таких шамотных массах машины сильно изнашиваются и расходуют много энергии. Лежачий тоншнейдер со шнеком (рис. 233) и суженным мундштуком, который бы задерживал массу и этим способствовал бы более плотному смешиванию, должен давать лучший результат.

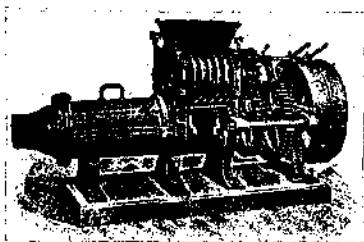


Рис. 233. Лежачий тоншнейдер с бороздчатыми вальцами.

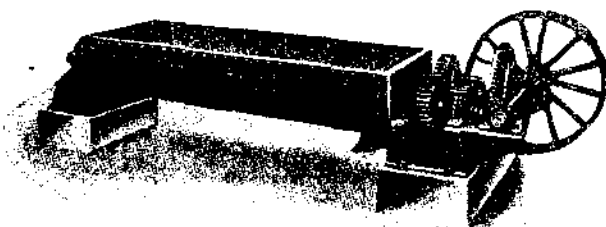


Рис. 234. Барабан для смешивания шамотных масс.

Хорошим способом для перемешивания является следующий: в смесительный барабан (рис. 234) вносят в сухом виде составные части массы; там их хорошо смешивают и затем, не останавливая движения барабана, подливают из лейки воды. Полученную отсюда массу еще обрабатывают на тоншнейдере. Для такой „сухой подготовки“ с помощью смесителя с бороздчатыми вальцами и тоншнейдера различными фирмами (Рейсман в Заальфельде, Дорст в Оберлинде) изготовляются совершенно автоматические приспособления, которые за последнее время нашли себе применение в целом ряде производств.

Подготовленная таким образом масса вылеживается в продолжение ряда месяцев в погребе. Рекомендуется ее покрыть мокрой материей, чтобы не высыхала. Этот процесс называется „гноением“ массы. Настоящего гноения при этом, конечно, не происходит. Если массы содержат в себе малопластичные глины, каолины и т. д., то остатки полевого шпата претерпевают дальнейшее разложение. Они отдают небольшие количества щелочей, которые, подобно тому, как это в более сильной степени происходит при литье, вызывают понижение вязкости и внутреннее скольжение массы.

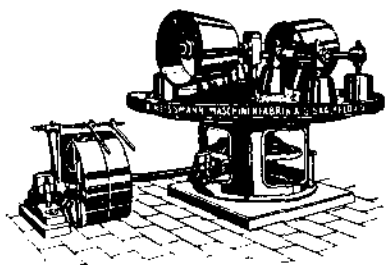


Рис. 235. Массомаяка.

У жирных глин это явление почти не имеет места. Здесь коллоиды, которые при высыхании глины частью потеряли свою способность разбухать, вновь приобретают это свойство и благодаря этому, становятся более пластичными.

До выработки необходимо массу еще раз промять. При спокойном лежании в массе, под давлением вышерасположенных слоев, наступает войлокообразное перерождение листочков глины. Скопления мелких частичек становятся при этом инертными и вначале оказывают сопротивление всяким перемещениям внутри массы, вызываемым формованием. Проминание и перебрасывание массы уничтожают это сопротивление и восстанавливают первоначальную пластичность. Мятье и протаптывание ногами глиняной массы являются чрезвычайно тяжелой работой, которую стараются заменить машинной обработкой. Для этой цели применяются так наз. массомялки (рис. 235). Принцип их работы таков: валец массы кольцеобразно лежит между вальцами на вращающейся тарелке. Вальцы попеременно проминают ее сверху и с боков. Действие машины напоминает движения горшечного мастера при разглаживании. Это продольное движение поддерживает направление и помогает скольжению листообразных частичек глины. Предположение, что во время мятья происходит удаление из массы пузырьков воздуха, не оправдывается.

3. Выработка на стекольных заводах шамотного припаса и его применение.

а) Формование.

Кирпичи, брусья и правильные плиты. Кирпичи, поскольку они изготовляются самими стекольными заводами, вырабатываются в деревянных формах „набивкой“. Фабрики шамотных изделий изготовляют кирпичи машинным способом подобно тому, как это делается в производстве обыкновенного красного кирпича. Изделия больших размеров, как, напр., ванные брусья, трамбуруются в деревянных обитых железом формах.

Правильные плиты (разводные лавы) вырабатываются в деревянных формах, установленных на козлах вышиной в 50 до 60 см. Дно формы покрывают соломой или же посыпают слоем крупнозернистого шамота или крупномолотого горшечного боя; сверху покрывают полотном, на котором и набивается нижний грубый слой толщиной, в зависимости от размеров плиты, от 6 до 8 см. После этого набивку оставляют на пару дней, чтобы она немного отвердела, и чтобы влага в ней распределилась равномерно. Затем нижний слой сверху насекают и на него набивают второй тонкозернистый слой, толщиной в 3—4 см. После соответствующего выравнивания и выглаживания плиту покрывают чистым мокрым полотном и оставляют на 4—5 дней, по истечении которых готовую плиту начинают

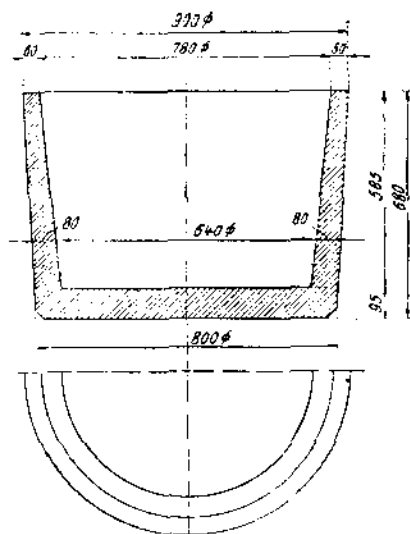


Рис. 236.

Т а б л и ц а 79.

№	Верхний на- ружный ди- аметр	Верхний внутренний диаметр	Нижний на- ружный ди- аметр	Нижний внутренний диаметр	Толщина стенок на- верху	Толщина стенок внизу	Внешняя высота	Внутренняя высота	Толщина дна	Емкость м ³	Вычислен- ная вмести- мость горшка	Полезная вместимость горшка	Собствен. вес	Цена марок приб.
1.	500	420	440	320	40	60	500	435	65	0,047	116	78	100	17
1а	550	465	485	360	42	62	520	453	67	0,068	170	112	110	20
2.	600	510	530	400	45	65	540	455	70	0,089	223	149	120	22
2а.	650	555	575	440	47	67	560	483	77	0,112	280	187	170	23
3.	700	600	620	480	50	70	590	485	85	0,135	338	225	220	30
3а.	750	645	665	520	52	72	610	523	87	0,160	400	267	250	35
4.	800	690	710	560	55	75	640	550	90	0,185	462	308	290	40
4а.	850	735	755	600	57	77	680	585	92	0,207	519	346	330	46
5.	900	780	800	640	60	80	690	598	95	0,230	575	374	370	52
5а.	950	825	845	680	62	82	700	603	97	0,294	785	490	450	63
6.	1000	870	890	720	65	85	720	620	100	0,358	895	597	530	75
6а.	1050	915	935	760	67	87	740	638	102	0,397	992	661	580	81
7.	1100	960	1000	820	70	90	760	655	105	0,436	1090	727	630	88
7а.	1150	1005	1045	860	72	93	780	673	107	0,483	1209	808	670	94
8.	1200	1050	1090	900	75	95	800	690	110	0,531	1328	875	710	100
8а.	1250	1085	1145	950	77	97	820	708	112	0,592	1484	991	770	110
9.	1300	1095	1200	1000	80	100	840	725	115	0,654	1640	1094	830	120
9а.	1350	1140	1255	1050	82	102	870	753	117	0,767	1921	1281	890	130
10.	1400	1230	1310	1100	85	105	900	780	120	0,884	2210	1469	950	140
10а.	1450	1280	1365	1150	87	107	930	808	122	0,992	2480	1657	1010	150

ежедневно поколачивать, пока не прекратится заметное выделение влаги. Операция эта, при нормальных условиях и при постоянной равномерной температуре (около 15°), обычно, продолжается около 14 дней. В это время следует углы нагружать брусками или железными плитами, дабы они при высыхании не покоробились и не поднялись кверху. Весь процесс сушки продолжается от 6 до 8 месяцев.

Горшки, кранцы, кораблики, бруска для мостов, лодки и т. д. В ходу больше всего горшки круглого сечения. Рис. 236 изображает горшок обычной формы и средней величины (5 на табл. 79). Чтобы при вставке удобнее было захватить горшок ухватом и т. п. инструментом, нижний край косо срезывается. Размеры горшков зависят от желаемого объема; последний однако, должен быть процентов на 30 больше объема стекла, который предполагается к выработке. Это необходимо потому, что горшки, обыкновенно,

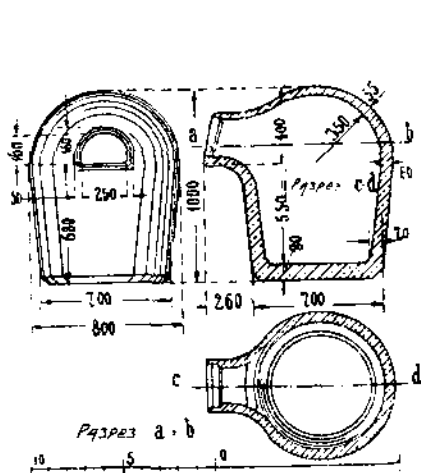


Рис. 237, 238 и 239.

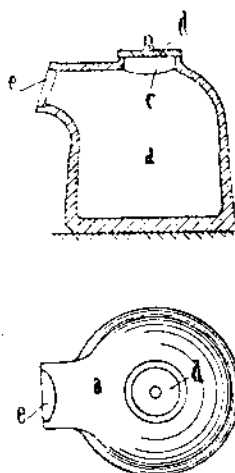


Рис. 240 и 241.

стоят в печи несколько наклонно и не могут быть насыпаны до краев; кроме того, они до самого дна не вырабатываются (всегда остается некоторое количество стекла). Дальнейшие данные о круглых горшках приведены в табл. 79 на стр. 574.

Если речь идет об изготовлении стекол, которые не должны приходить в соприкосновение с продуктами горения, то применяют закрытые горшки круглого или овального горизонтального сечения. Рис. 237—239. Рис. 240 и 241 изображают также закрытый горшок, который наверху снабжен отверстием с, закрываемым при помощи крышки d; через это отверстие, в случае надобности, можно в горшок впускать пламя.

Рис. 242—245 изображают горшок для непрерывного производства. В открытом отделении a происходит плавка, в закрытом b стекло студится и вырабатывается через устье f. d—отверстие для загрузки шихты. На рис. 246 и 247 показан такой же горшок, но имеющий еще отделение e для рафинирования. Шихта загружается в a, проходит плавясь или уже

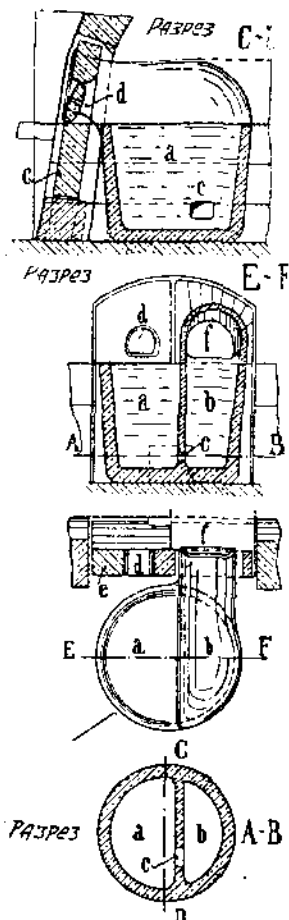


Рис. 242—245. Горшки для непрерывного производства.

расплавленной через *b, d* в *e*; здесь стекло очищается; вырабатывается из *g* через устье *h*. Рис. 248 и 249 изображают так наз. горшок с „ботом“ („сапогом“). „Бот“ *b* опущен в стекло на известное расстояние до слоя чистого стекла; последнее снизу поступает в сапог, откуда и вырабатывается. Сырая шихта, смотря по необходимости, вводится в открытый горшок. Таким образом работа происходит непрерывно.

Горшки для зеркального стекла имеют овальную форму с плоскими продольными стенками. Они имеют выемки для захвата клещами. Во II томе подробнее будет описан ряд форм таких горшков.

Рис. 250 дает снимок ходовых форм стеклоплавильных горшков, в том виде, в каком их изготовляют „Соединенные шамотные заводы б. Кульмица в Марктредевице, в Баварии“ („Vereinigte Schamottefabriken vorm C. Kulmiz in Marktredewitz“).

Чтобы не набирать из горшков или ванны плавающие на поверхности стекла загрязнения, пользуются:

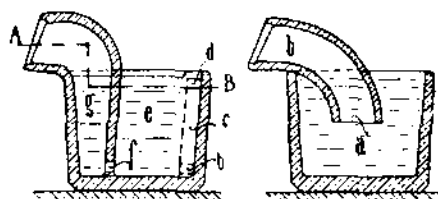


Рис. 246.

Рис. 247.

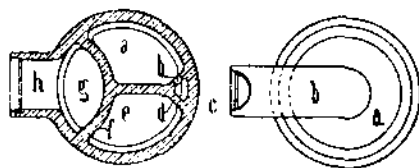


Рис. 248.

Рис. 249.



Рис. 250.

- а) кранцами круглой или овальной формы (рис. 251 и 252) или
 б) корабликами по рис. 253—257.

Они плавают в стекле, причем их край выдается над поверхностью лишь на несколько сантиметров. Небольшая поверхность стекла в кранцах и корабликах может быть легко очищена путем фимования „железком“ (фимайзеном). Так как в кранцы и кораблики стекло может поступать только снизу, то оно будет чисто, и поверхностные загрязнения туда не попадут. Величина кранцов и корабликов зависит от величины вырабатываемых стеклянных изделий, а глубина погружения — от степени разжижения стекла.

с) Мосты (плавающие мосты, поплавки, лодки) (рис. 258) помещаются, как видно из черт. 2, табл. V, в ванны оконного стекла; они разделяют ванны на варочное, рафинажное и рабочее отделения. С боков они удерживаются выступающими из стен брусками, а в середине связываются зажимами а. Они мешают нерасплавленному стеклу и загрязнениям проникнуть в выработочную часть.

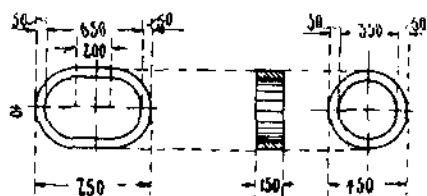


Рис. 251 и 252.

Число изготавливаемых в гончарной предметов, которые применяются в производстве, как, напр., дуплешки, куки, крышки и т. д., очень велико, и потребности в них должны быть учтены. Место не позволяет дольше останавливаться на этом. Дело заведующего печью и гончарного мастера заботиться об изготовлении необходимого и подходящей формы припаса.

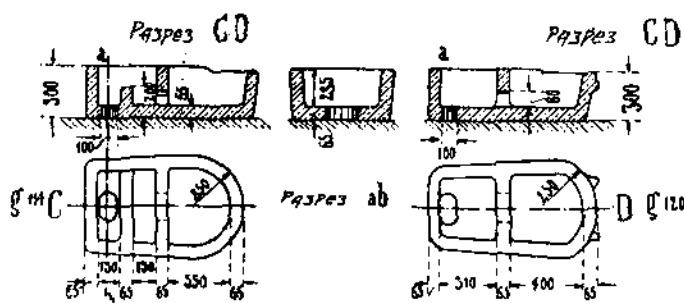


Рис. 253—255.

Рис. 256—257.

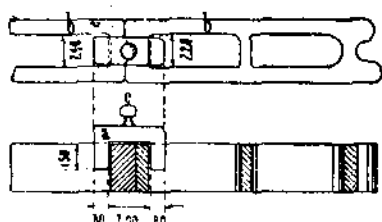


Рис. 258.

Лепка горшков и т. д. производится, преимущественно, от руки. Приемы работы различны. На некоторых заводах горшки делают прямо от руки, большей же частью применяются деревянные формы, которые являются опорой для наружной стороны стенок. Самая работа производится двояко: 1) Всю необходимую для выделки горшка массу формуют на полу путем набивки („нашлепки“) в толстую пластину. Последнюю в середине трамбуют, благодаря чему это место садится, а края поднимаются, образуя стенки горшка, который, таким образом, получается, как бы прессованный из одного куска. Другой способ работы следующий: изготовленное нужной толщины дно сильно

утрамбовывают, немного выступившие вверх края бороздят, наклепывают новые комья массы, заглаживают и т. д. В этом случае формы применяются только для выводки стенок. Важно при всех этих манипуляциях добиваться равномерной структуры, чтобы горшок получался, как бы из одного куска.

Способ литья. Если к глиняной массе, которая замешена с водою до пригодного для выработки состояния, прибавить щелочи, напр., немного соды в порошке, и затем массу дальше проработать, то она станет мягче и начнет растекаться. При правильно выбранных добавках масса растекается, как масло на горячей сковороде. Если такой „шликкер“ вылить в гипсовую форму, то последняя поглощает воду, благодаря чему глиняная масса твердеет и принимает форму гипсовой оболочки. Описанный процесс является принципом, на котором основан способ отливки изделий, существующий уже много десятков лет в фарфоровом и фаянсовом производствах и примененный Вебером (Dr Weber) в производстве грубозернистых масс (герм. пат. 158496).

Чтобы с такими грубыми массами можно было по способу литья получать безукоризненные изделия, необходимо, чтобы глиняный шликкер при большой подвижности содержал возможно меньше воды. В противном случае, могут образоваться внутренние пустоты и искривления.

Кеппелер и Шпангенберг (Kerpeler u. Spangenberg) показали, что такого сильного разжижения можно достичь путем прибавления подходящего гумуса и щелочи. Подобным образом действуют и другие слабые коллоидные кислоты в сильно щелочном растворе, напр. растворимое стекло. „Риолин“ (Rhyolin) Вебера состоит, главным образом, из богатой гумусом Швепницкой (Schwepnitz) глины и растворимого стекла в установленных для этой глины соотношениях. Далеко не все глины в одинаковой степени пригодны для литья. Лучше всего льются такие глины, как Летгайнские, Швепницкие, которые сами по себе уже содержат реагирующий со щелочью гумус. Вредны соли, главным образом, гипс, сульфат железа и т. д. Как раз наиболее жирные глины, применяемые в стекольной промышленности, очень плохо реагируют со щелочными добавками. По мнению автора, это зависит от содержания серого гумуса, покрывающего частицы глины, и, таким образом, ограждающего их от действия добавок. Если такие глины нагреть до 350°—450° Ц, то гумус разрушается, и глины тогда поддаются отливке при соответствующих добавках. Необходимо отметить, что каждая глина, каждая масса, для того, чтобы перейти в подходящее состояние, нуждаются в особой обработке, по крайней мере, в точно определенных добавках. Это обстоятельство затрудняет широкое применение ценного самого по себе способа. Сюда следует прибавить, что стеклоделы далеко не склонны отходить от испытанных ими горшечных масс и переходить к равноценным, может быть даже лучшим, массам, пригодным для литья.

По способу литья могут быть изготовлены все необходимые в стекольном производстве изделия, как то: любой величины стеклоплавильные горшки, кранцы, кораблики, ваннные брусья и т. д.; для этого не требуется дорогого оборудования и квалифицированного персонала. Следует прибавить, что литые изделия отличаются такой равномерностью и плотностью черепа, какую не получить при ручной выработке.

Литье по способу Вебера производится следующим образом:

Главной частью оборудования является вертикальный смеситель с приспособлением для перемешивания *a* (рис. 259) и горизонтально установленный сосуд *b*. Отвешенное или отмеренное количество массы засыпается в воронкообразный ящик *c*; у самого дна ящика движется горизонтальный шнек *d*, передающий массу при помощи элеватора *e* в смеситель *a*. Необходимое по расчету для данной массы количество воды отмеривается в сосуде *b*, в котором заранее также растворяются отвешенные щелочи. Приготовленная таким образом щелочная вода подается в смеситель *a* одновременно с глиной и шамотом. Здесь все это хорошо перемешивается с помощью быстро вращающихся крыльев до однородной жидкой массы. Такая несложная установка рассчитана на производительность в 250, 500 и 900 и более кгр. в течение 30—40 минут.

Шпаненберг и я, для смешивания предназначенных для литья грубых шамотных масс, применяли также сосуды с вертикальной мешалкой. Но мы вскоре заметили, что они расходуют много энергии, а их ремонты поглощают довольно большие средства. Поэтому, мы вернулись к описанным на стр. 286 барабанным мельницам. Туда подаются масса, вода и добавки; после этого барабаны закрываются и приводятся во вращение. Через 15—20 минут литейная жижга готова. Затрата энергии очень мала. Я думаю, что таким барабанным смесителям будет отдано предпочтение.

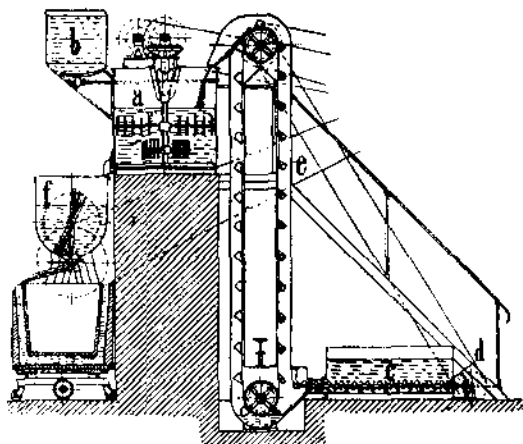


Рис. 259.

Чтобы работа могла идти непрерывно, и в то же время дать жижге возможность полнее распускаться, в установке Вебера прибавлен еще один резервуар *f*, в котором медленно вращается простая лопасть. В этот резервуар, который может быть любых размеров, направляются уже перемешанные массы; отсюда они или прямо текут в соответствующим образом установленные формы, или, если последние расположены не непосредственно, подаются туда в ведрах или бадьях. Формы лучше всего изготовлять из гипса, который быстро высасывает из отливки часть воды и тем способствует быстрому затвердеванию.

Главное преимущество описанного способа заключается в большой экономии на заработной плате: всю установку обслуживает один человек. Помимо того, изделия выходят гораздо плотнее формованных; они также меньше разъедаются. Более широкое распространение способа литья является, поэтому, безусловно в интересах стеклоделания.

в) Обжиг и вставка горшков, кранцов, корабликов и т. д.

Перед обжигом горшки, кранцы и пр. тщательно очищаются и обследуются. Изделия с изъяном разбиваются и вновь перерабатываются на припас второстепенного назначения. О temperных печах см. главу 8. Для перевозки горшков, обыкновенно, служат железные тележки (см. рис. 260).

Горшок лучше всего устанавливать на крепкой доске (лопате); такую же доску следует положить и в темперной печи. Таким образом легко удастся протолкнуть горшок в печь при помощи устроенного в виде развернутого ухвата „крюка“ *a* (рис. 261). Чтобы тележка неподвижно оставалась на месте, под одно из колес подкладывают железный клин с ручкой *b*. В темперных печах горшки расставляются на шамотных подставках (кирпичиках) в таком виде, как это представлено на рисунках, изображающих темперные печи;

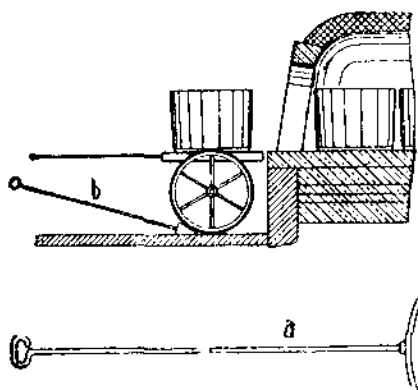


Рис. 260 и 261.

также и снизу. Темперные печи, большей частью, имеют прямые топки, но можно применять и газовое отопление. После установки горшков, ряд их, обращенный к пламени, защищается от непосредственного действия последнего перегородками из старых кирпичей или сырой глины. Когда все готово, заделывают загрузочное отверстие и приступают к постепенному нагреванию. Обжиг среднего размера горшков, лодок и т. п. предметов таких же размеров продолжается, приблизительно, пять суток. В последний день температура поднимается, насколько возможно, выше. Наивысшей температурой следует считать 900° . Предметы мелких размеров, как кораблики, кранцы и т. п., можно обжечь приблизительно в 24 часа. Если темперные печи загружены полностью, то свободные промежутки между горшками, насколько возможно, заполняются сырой глиной или другими предназначенными для обжига предметами; расход угля на 1000 кгр. изделий следует считать 300—400 кгр. Большой расход топлива обусловлен большим „пустым“ объемом горшков.

Вставке в стеклоплавильную печь новых горшков предшествует выемка из нее старых.

После окончания работы горшки „вычищаются“, т. е. оставшееся в них стекло „выфимовывается“ трубкой или „железком“. Шквару хранят около печи в железных ящиках в качестве боя и вновь пускают в дело.

Чтобы удобно было „порушить“ горшки, в печи усиливают огонь; горшки тогда легче отстают от пода. При помощи железных ломов и крючьев их поднимают; под дно подкладывают кирпичи. Эта работа производится через окна и дуплешки мастерами и их помощниками под наблюдением старшего мастера.

Через передковое устье (ворота) под горшок подводят толстую доску (лопату), которую до того несколько дней мочили в воде. На этой лопате горшок вытягивают из печи и ставят на поданную сюда же железную тележку (рис. 262, 263 и 264). Далее, горшок отвозят на двор, где его опрокидывают таким образом, чтобы остаток стекла вытек.

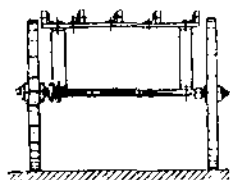


Рис. 262.

После выемки горшков приступают к чинке пода.

У печей с подовыми вылетами начинают с ремонта горелок.

Для этого через дуплешку к краю горелки подводят особого рода железную кочергу, причем так, чтобы плоский край ее выдавался выше

края горелки. К стенке кочерги (краю горелки) подают необходимое количество лучшей грубозернистой, специально для данного случая приготовленной в колоде, пластичной шамотной массы. Последняя подается на предварительно накалиной лопатке (стержень длиной в несколько метров, один конец которого расплюсчен в лопатку). Поданную массу прижимают к стенке кочерги другой такой же кочергой, а сверху бьют и заглаживают упомянутой лопаткой. Эта работа требует большой сноровки. Так как и мастера, и печник, и вообще все работники, благополучие которых, в большей или меньшей степени, зависит от хорошего устройства печи, являются заинтересованными, то всегда найдутся подходящие для таких работ люди, в особенности, если, в случае необходимости, сам заведующий печью приложит руку и подаст хороший пример. Тем временем другие рабочие чинят ямки и неровности, образовавшиеся в поду под горшками, засыпают их шамотом и утрамбовывают. Когда ремонт закончен, весь под печи засыпают тонким слоем (приблизительно толщиной в 1 см.) грубого шамота, молотого горшечного боя или же

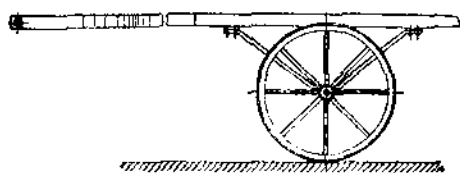


Рис. 263.

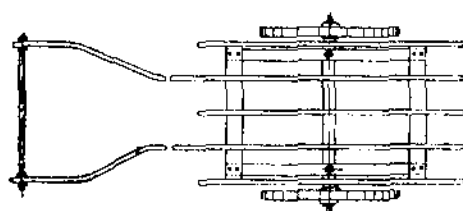


Рис. 264.

молотого грубозернистого кварца. После этого печь замазывают и нагревают возможно сильнее, благодаря чему, шамотная масса спекается и лучше пристает к лавам. Этому способствует еще то обстоятельство, что на поду всегда находится некоторое количество стекла. При малых ремонтах нет надобности в такого рода нагреве, все же отнимающему несколько лишних часов: тогда вставка горшков производится сразу после окончания ремонта.

Там, где для стока шквары имеются в поду специальные отверстия (одно или несколько), в них вставляют деревянные мокрые, круглые чурки, около 8 см. в диаметре, так, чтобы они выступали над лавами. Кругом этих столбиков под обделывают пластичной шамотной массой; чурки вскоре сгорают; таким способом чинятся края этих отверстий.

Если после вышеуказанного сильного нагрева, температуру печи вновь понизить настолько, чтобы окружка была только светлокрасного цвета, то можно приступить к вставке горшков.

Открывают устье temperной печи, подсовывают под первый горшок деревянную лопату; в то же время к устью подают тележку, втаскивают на нее лопату с горшком и все это перевозят к плавильной печи. Здесь поворачивают тележку, в один прием вталкивают (на лопате) горшок в печь, при чем, конечно, поддерживают его железными крючьями и ломками точно так же, как при выемке. Под дно горшка, для защиты лав, предварительно подсыпают тонкий слой смеси из пластичной жирной глины и угольной мелочи. После вставки первого подвозят второй горшок и поступают таким же образом и т. д., пока не будут вставлены все горшки. По окончании вставки горшки „поправляют“ и устанавливают пра-

вильно на места. Вставка закончена; заделываются передки дуплешки, затем закрываются и рабочие окна.

Чем крупнее горшки, тем труднее их вставка. В Бельгии и Франции это делается иным приспособлением: при помощи так назыв. „чорта“ (diable).

Это—двухколесная тележка (рис. 265 и 266), на оси которой прикреплен длинный прочный железный рычаг. Один конец его сделан в виде вилки с 2 зубьями; у основания вилки прикреплена прочная пружина из полосового железа. Край и концы этих частей тщательно округлены. Другой конец рычага снабжен тремя или более круглыми желез-

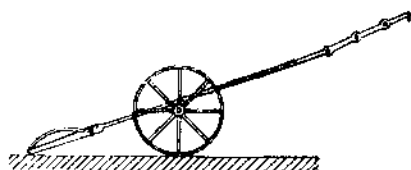


Рис. 265.

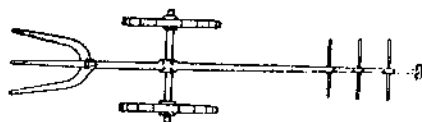


Рис. 266.

ными ручками. Для вставки горшков по этому способу, необходима железная тележка (рис. 267 и 268), снабженная железным дышлом для впряжки лошади.

Сама вставка производится следующим образом: впереди стоящий в температурной печи горшок кладут на бок при помощи железных ломов и крючьев, притом так, чтобы открытый конец его был направлен вперед. Перед опрокидыванием горшка, на то место, где он упадет, сгребают в кучу золу, чтобы не получилось удара. Затем ставят „чорта“ перед температурной печью таким образом, чтобы вилка *a* вошла в горшок. Тем временем подают тележку (рис. 267 и 268); нажимают наружный

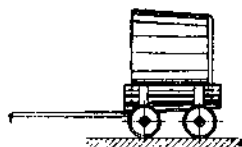


Рис. 267.

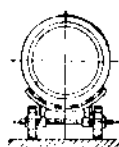


Рис. 268.

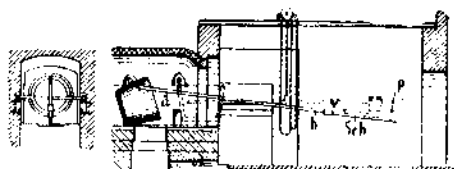


Рис. 269.

конец рычага „чорта“ немного вниз, отчего другой его конец с вилкой поднимается, таща на себе, главным образом на пружине, горшок. Последний теперь можно вытащить из печи и соответствующим наклоном „чорта“ спокойно положить на тележку. Если температурная печь находится далеко от плавильной, то тележку перевозят, впрягая лошадь. У плавильной печи горшок снимают с тележки и подают в печь при помощи того же „чорта“. Далее остается поднять горшок и установить его на место. Для этой цели „чорта“ так подают к печи, чтобы вилка с висющим на ней горшком, в нее вошла; здесь горшок осторожно спускают, а „чорта“ откатывают прочь.

Тем временем шуралы кладут на направляющие (рис. 269) валик из толстого круглого железа, снабженный на обоих концах надставками. Этот валик служит опорой длинному железному рычагу *ab*. В случае необходимости один рукав последнего может быть удлинен насадкой

ключа *Sch.* Манипулируя свободно концом рычага в направлении *p v*, ставят горшок на дно; чтобы он не опрокинулся, его поддерживают крючьями, пропущенными через рабочие окна. Установка горшка на место производится после того соответствующим мастером; ему помогают и другие товарищи.

Третий прием вставки горшков совершается с помощью тележки с клещами, подвижного крана с клещами или другими механическими приспособлениями. Этот способ вставки, особенно, разработан в производстве зеркального стекла. О нем подробно будет сказано во II томе.

В заключение следует еще прибавить, что все употребляемые при вставке горшков предметы, как ломы, крючья и железные части других приспособлений, приходящие в соприкосновение с горячим горшком, должны быть предварительно разогреты. Если они накалились слишком сильно, то их охлаждают водой, очищают от окалины и вновь разогревают перед употреблением. Весь этот инструмент должен всегда иметься в достаточном количестве и готовым для работы, во избежание остановки в случае порчи чего-либо.

Лопаты для вставки должны быть хорошо проверены перед каждым употреблением, сгоревшие части своевременно отпилены.

Если от соприкосновения с холодным железом на горшке появятся трещины, то такую непростительную ошибку удастся несколько исправить тем, что эти места засыпают сульфатом или содой, отчего трещины заплываются. Конечно, этот способ действителен, если речь идет об изъеме очень малых размеров. При нормальных условиях вставка горшков может быть закончена в течение $1\frac{1}{2}$ —2 часов.

Обращение с горшками после вставки. После того, как передки заделаны, рабочие отверстия закрыты, стекловар начинает прибавлять газ. В это время воздух почти совершенно закрыт, а труба поднята до необходимых размеров: огонь при этом должен слегка „лизать“ рабочие отверстия. Только спустя 3—4 часа начинают понемногу подавать воздух, и через 4—5 часов после того печь уже настолько разогрета, что можно вызвать мастеров для „правки“ горшков.

Каждый мастер должен заботиться о том, чтобы его горшок был установлен правильно, именно так, как того требует работа; разумеется, что при этом рабочие должны помогать друг другу. В это же время обмениваются битые крышки от рабочих окон (кухи) на новые, которые хорошо пригоняются. Далее приступают к обмазыванию стеклом новых горшков (глазурованию). В каждый горшок всыпают пару совков (рис. 270) стеклянного боя, который там расплавляется. Сразу вводить больше боя не рекомендуется, во избежание слишком сильного

охлаждения дна горшка. Лучше всего загрузку боя производить небольшими порциями, каждую следующую после того, как предыдущая расплавилась. После, когда весь бой расплавился, набирают „железком“ (рис. 271) стекло, которым обмазывают сначала край, а затем внутренние стенки каж-

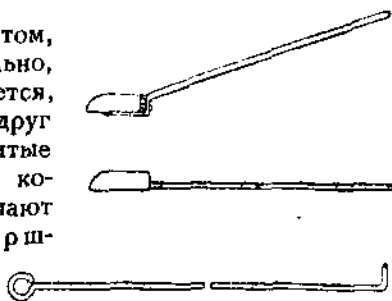


Рис. 270 и 271.

дого горшка. Хотя на эту работу уходит около часа времени, тем не менее ее следует регулярно делать. Благодаря глазурованию, поры в стенках горшка заполняются вязким стеклом; последнее разъедает стенки значительно меньше, чем выделяющиеся из плавящейся шихты богатые щелочами жидкие соли (сульфат и углекислые соли кальция и натрия и т. д.) (см. стр. 317 и 318). Глазурование защищает горшки также и от действия подобных солей. После того уже начинается загрузка материалом. Первые плавки следует провести при неполном жаре: это увеличивает выносливость горшков. Перед началом работы, обычно, принято еще раз обмазывать края горшков таким образом, чтобы стекло растеклось по наружной поверхности стенок горшка и, таким образом, их тоже обглазурило. Обращенные снаружки стенки горшка, естественно, нагреваются меньше, чем внутренние, а потому и меньше разрушаются. Чтобы в этом отношении выровнять обе стенки, рекомендуется горшки, если они круглого сечения, поворачивать через каждые пару дней. С овальными горшками так поступать, конечно, нельзя.

Чинка горшков. Следует принять во внимание следующие случаи:

Горшок потек в дне. Критический момент для горшков наступает, когда стекло уже сплавилось и пошло на очистку. Пока продолжается плавка, идет поглощение тепла, лишь только она закончилась, температура начинает повышаться, ибо потребность в тепле тогда становится гораздо меньше. Если при этом горшки не особенно прочны, наблюдение недостаточно внимательно, и вовремя не сбавлен приток газа и воздуха при соответствующей регулировке тяги, то горшки легко пропадают. Во время этого критического периода стекловар особенно зорко должен следить за состоянием горшков. При малейшем указании на то, что содержимое какого-либо горшка начинает убывать, следует немедленно принять соответствующие меры к чинке.

Открывают дуплешку и, если убеждаются, что горшок потек в дне, подсовывают под него лом, немного приподнимают и подкладывают кирпич; лом после того вынимают. Тогда уже ясно видно, как из дна течет тонкая, серебристо-белая струйка. Стекло, конечно, ищет себе наиболее горячих путей и просачивается к середине печи; поэтому, не всегда сразу видно, в каком месте потек горшок. Итак, в дне оказалось отверстие. Для исправления берут специально заранее приготовленный и имеющийся в запасе конус из обожженной горшечной массы; в основании конуса, снизу, имеется небольшое углубление, куда всовывается загнутый заостренный конец железного стержня, при помощи которого разогретый в стекле конус вставляется в „пробоину“ горшка. После того горшок опускают, заблаговременно вытащив стержень и подкладку (кирпич). Этим путем иногда удается заделать дыру, но не всегда, однако, результаты вполне благоприятны. В таком случае дно горшка следует охладить (это также делается в случаях трещин в дне). Горшок приподнимают и ставят на шамотные кирпичи. На железке с лопатообразным концом (предварительно накалившим) вносят в печь небольшие „колбаски“ из горшечной массы. Одновременно охлаждают поврежденное место водой из стакана или т. п. посуды или просто обрызгивают рукой. От этого стекло у края щели или дыры застывает, и на некоторое время задерживается дальнейшее просачивание; тогда это место немедленно очищают от прилипшего жидкого стекла и весь поврежденный участок окружают упомянутыми „колбасками“ (скалками) таким образом, чтобы он был огражден от внутреннего жара как бы стенкой. Эти „щитки“ выводят до самых дуплешек, так что по-

врежденное место с одной стороны охлаждается притоком холодного воздуха, а с другой—ограждено от внутреннего жара. Благодаря этому трещина сильно стынет, и дальнейшая вытечка стекла приостановлена. Если работа выполнена правильно, и щель не увеличивается, то иногда, но не всегда, этим путем удается спасти горшок со стеклом.

Горшок дал трещину в крае дна (около утора). Меры принимаются те же.

Горшок получил трещину в боку, само собой разумеется, со стороны пламени. Его поворачивают так, чтобы щель пришлась к отверстию дуплешки. Повреждение изолируют и охлаждают вышеуказанным способом. В таких случаях сказывается значение размеров дуплешки. Высота последней должна быть возможно больше, ибо от нее зависит предел возможности чинить боковые трещины в горшках.

Горшок имеет трещину в самом верхнем крае (в ранту). Его поворачивают так, чтобы трещина была обращена кнаружи; медленно разогревают скобу (хомут, клямеру, пластырь) из горшечной массы (такие скобы должны иметься наготове в обожженном виде) и накладывают на трещину.

Употребляемый при ремонте горшка инструмент должен быть накалиен в том месте, которым он соприкасается с мягкой горшечной массой или глиной или шамотом, в противном случае происходит прилипание этих материалов к холодному инструменту.

Кранцы вводятся в печь, обыкновенно, вместе с горшками, для чего при обжиге в каждый горшок кладут по кранцу. Их также обжигают и отдельно, кладут в стекло сейчас же после первой плавки.

Вставка корабликов и лодок происходит с помощью толстых деревянных досок (лопат), на которых переносят разогретые лодки к печи и сталкивают через отверстие в стекло ванны. Обжиг этих предметов происходит в температурных печах, подобных тем, какие применяются для горшков, но размеры их, конечно, заранее устанавливаются, в зависимости от величины упомянутых изделий.

Руководства по огнеупорным изделиям.

Carl Bischoff, Die feuerfesten Tone und Rohstoffe, 4 издание обработан. R. Jakob und Dr. E. Weber (Leipzig, J. A. Barth. 1923 г.).

Friedrich Wernicke, Die Herstellung der feuerfesten Baustoffe. 2-е издание (Berlin J. Springer. 1921 г.).

Hans Schnurpfel, Die Tonindustrie im Glashüttenbetrieb (Berlin, Tonindustrie Ztg. 1908 г.).

L. Litinski, Schamotte und Silika (Leipzig. O. Spamer. 1925 г.).

ПЕЧАТАЕТСЯ и СКОРО ВЫЙДЕТ В СВЕТ:

РОБЕРТ ДРАЛЛЕ
и
ГУСТАВ КЕППЕЛЕР

ПРОИЗВОДСТВО СТЕКЛА

ПЕРЕВОД СО ВТОРОГО СОВЕРШЕННО
ПЕРЕРАБОТАННОГО и ИСПРАВЛЕННОГО
ИЗДАНИЯ ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Проф. И. Е. ВАЙНШЕНКЕРА

Т О М I

с 714 иллюстрациями в тексте и 16 таблицами

Часть II

Главы 8 и 9

Издание Всесоюзного Синдиката
Силикатной Промышленности
«ПРОДАСИЛИКАТ»
Москва 1928

ГОТОВЯТСЯ К ПЕЧАТИ:

СПРАВОЧНИК ПО СТЕКЛОДЕЛИЮ

ИЗД. ШПРИНГЕРА

ПЕРЕВОД С НЕМЕЦКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Проф. И. Е. ВАЙНШЕНКЕРА

ОДИН И КУЗЕН

РУКОВОДСТВО ПО СТЕКЛОДЕЛИЮ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ
Проф. И. Е. ВАЙНШЕНКЕРА
