

Л. Г. БЕРГ и Б. Я. ТЕЙТЕЛЬБАУМ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ
С АВТОМАТИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ ОБЪЕМА
ГАЗОВ НА ПИРОМЕТРЕ КУРНАКОВА**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 14 V 1951)

Пирометр Курнакова (1) широко используется для исследования всевозможных термических процессов (2, 3). Однако области его применения могут быть еще значительно расширены. Так например, имеются попытки использования пирометра для записи термического расширения вязкости, но он может быть с успехом применен вообще для любых процессов, которые удастся тем или иным способом связать с изменениями электрического тока. В частности, нетрудно осуществить запись электросопротивления, электродвижущих сил, давления, светопоглощения или интенсивности освещения и т. д.

В настоящей статье описан опыт применения пирометра Курнакова для регистрации объемов газов, выделяющихся при нагревании многих веществ, в целях количественного фазового анализа осадочных пород, руд, солей, иловых отложений и т. п. Этот метод (4) обычно осуществлялся путем измерения объема газов на автоматической газовой бюретке — газомере (5) при ступенчатом нагреве. Однако такой способ удобен для смесей, качественный состав которых известен. В противном случае необходимо заменять ступенчатый нагрев медленным равномерным повышением температуры исследуемой смеси с частым отсчетом температуры образца и объема выделяющихся газов. Для автоматизации подобных определений очень удобно использовать пирометрическую установку, что позволяет непрерывно регистрировать одновременно температуру нагреваемой навески, величину термических эффектов (дифференциальная запись) и объем выделяющихся газов.

Для осуществления записи объемов на пирометре нами была сконструирована специальная бюретка. Она представляет собою градуированную стеклянную трубку А (см. рис. 1), укрепляемую наклонно. Вдоль оси трубки протянута голая проволока высокого сопротивления с калиброванным по всей длине диаметром (платина или нихром диаметром 0,1 мм). Бюретка заполняется чистой ртутью. Верхний конец бюретки соединяется через трехходовый кран с реакционным сосудом, а нижний ее конец связан с уравнительным сосудом («грушей»). Концы проволоки, натянутой в бюретке, включаются последовательно с сопротивлением R_2 в сбалансированный мост сопротивлений. Индикатором тока служит зеркальный гальванометр Г, отражающий свет от осветителя О на барабан пирометра Курнакова П. Питание моста осуществляется от батареи аккумулятора 4—6 в В или от сети переменного тока через соответствующий трансформатор и селеновый выпрямительный

столбик (в последнем случае необходима подача стабилизированного напряжения). По мере поступления газа в бюретку уровень ртути в ней понижается и освобождается все большая часть проволоки, благодаря чему соответственно возрастает обуславливаемое ею сопротивление R_2 . Вследствие этого равновесие моста нарушается, зеркало гальванометра повертывается на некоторый угол и отражение от него смещается вдоль оси барабана пирометра. В наших опытах сопротивления были подобраны таким образом, что всему объему бюретки соответствовала полная ширина фотобумаги на пирометре.

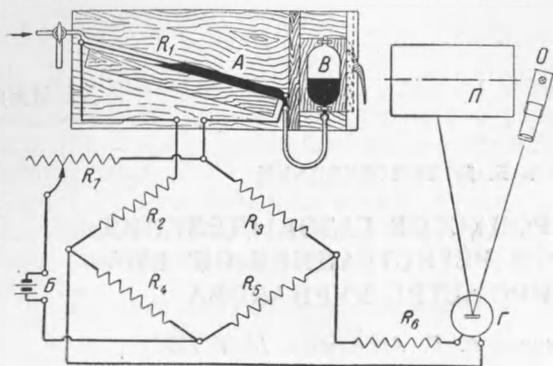


Рис. 1. Схема установки для регистрации объема газов на пирометре Курнакова

Так как автоматическое уравнивание груши во время измерений представляет собою довольно сложную задачу, мы сочли более удобным закреплять грушу на постоянном (наиболее низком) уровне и вводить соответствующие поправки к отсчитанным значениям объема. В этих целях перед началом опыта грушу поднимают так, чтобы ртуть заполнила всю бюретку. Поворотом трехходового крана бюретку разобщают с атмосферой и соединяют с реакционным сосудом. При этом давление воздуха в системе равно атмосферному. Затем грушу опускают в крайнее нижнее положение (на ΔP_0 мм). При этом образуется некоторое разрежение газа и уровень ртути в бюретке несколько опустится; газ при этом расширится на величину Δv_0 . Для произвольного начального объема будем иметь соответственно понижение уровня на ΔP мм и расширение Δv . Можно показать, что

Здесь v — общий объем газа в системе, P_0 — атмосферное давление (в мм рт. ст.). Так как v в ходе определений является переменной величиной (равно как и ΔP), то поправки Δv для приведения отсчетов к атмосферному давлению затруднительно вычислить на основании одной только величины начальной Δv_0 .

$$\Delta v = v \frac{\Delta P}{P_0 - \Delta P}$$

Здесь v — общий объем газа в системе, P_0 — атмосферное давление (в мм рт. ст.). Так как v в ходе определений является переменной величиной (равно как и ΔP), то поправки Δv для приведения отсчетов к атмосферному давлению затруднительно вычислить на основании одной только величины начальной Δv_0 .

Более удобным является экспериментальное определение для различных значений объема бюретки и построение градуировочного графика, позволяющего определять истинный объем газа при атмосферном давлении по отсчетам на фотограмме. Целесообразно построить также масштабную линейку, прикладывая которую к фотобумаге можно отсчитывать непосредственно величину объема газа. На приводимых рисунках изображены фотограммы, полученные нами при исследовании процесса термического разложения доломита (см. рис. 2) и смеси гид-

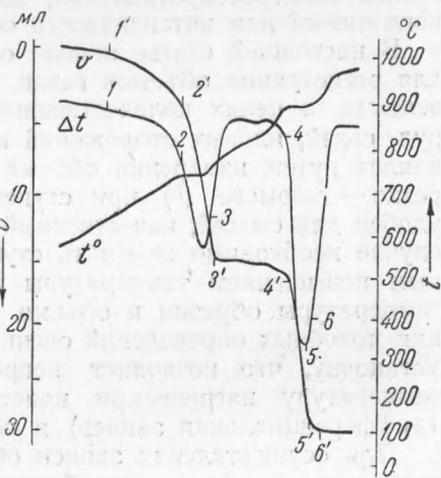


Рис. 2. Запись температур и объема выделяющихся газов в процессе термического разложения доломита

роокисей магния и кальция (см. рис. 3) *. В первом случае измерялся объем выделявшегося углекислого газа, во втором случае выделявшиеся водяные пары непосредственно после выхода из зоны нагрева взаимодействовали с зерненным гидридом кальция, образуя в стехиометрических количествах водород, объем которого и измерялся. Разложению подвергались небольшие навески веществ (0,1—0,2 г), взятые в кварцевых ампулах и помещенные в кварцевый реакционный сосуд — узкую пробирку с отводом и с расширением, заполняемым в случае надобности гидридом кальция. Термопары вводились в реакционный сосуд так, чтобы обеспечить полную герметичность прибора.

Рассматривая полученные кривые, можно видеть, что выделение газа из доломита происходит в две отдельные ступени: первая — около 750° — соответствует распаду доломита на $\text{CO}_2 + \text{MgO} + \text{CaCO}_3$; вторая — при 900° — обусловлена диссоциацией карбоната кальция на CO_2 и CaO . Начало диссоциации обнаруживается в точке 1—1' ** (рис. 2) как на дифференциальной кривой, так и на кривой объема газа; в точке 2—2' скорость процесса достигает максимального значения и соответствует началу прямолинейного хода отклонения дифференциальной записи и площадке на кривой температур. В точке 3—3' процесс совершенно останавливается, о чем можно судить по горизонтальному направлению газовольметрической кривой. В точке 4—4' начинается диссоциация кальцита. Как видно из кривой записи объема, конец газовыделения не совпадает с экстремумом на дифференциальной кривой, заметно лишь уменьшение скорости процесса; конец реакции совпадает на дифференциальной кривой с началом прямолинейного хода кривой после экстремума.

На кривой обезвоживания смеси гидроксидов кальция и магния после окончания диссоциации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ объемная кривая не имеет горизонтального участка, а медленно снижается. Это можно объяснить тем, что обезвоживание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ начинается очень медленным процессом задолго до того, как упругость диссоциации достигнет внешнего давления. Причиной этого мы считаем высушивающее действие гидрида кальция, которое может создать вокруг навески атмосферу сухого воздуха. Благодаря этому можно наблюдать начало разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при сравнительно низкой упругости диссоциации.

Приведенные примеры показывают, что описываемая газовая бюретка может с успехом служить для изучения процессов газовой выделении при термическом анализе и дает возможность проведения количественных определений веществ, разлагающихся при нагревании с выделением газов. Однако, по нашему мнению, возможность применения регистрирующей газовой бюретки этим не ограничивается. Бюретку можно использовать для изучения реакций газовой выделении в изотермических

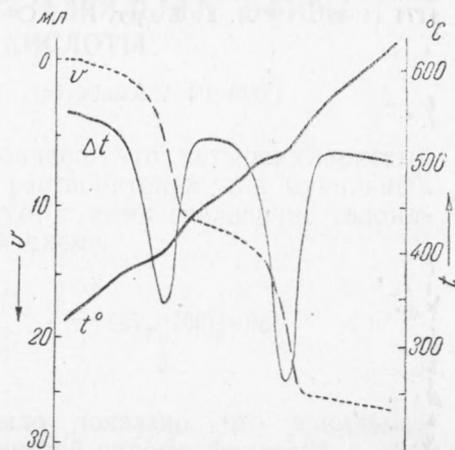


Рис. 3. Запись температур и объема выделяющихся газов в процессе обжига смеси гидроксидов кальция и магния

* На рис. 3 для наглядности кривая объема газов записана в виде прерывистой линии, что было осуществлено путем включения синхронного прерывателя в цепь лампы осветителя.

** Точки на нашей кривой записи объема из-за не вполне параллельного хода световых лучей несколько сдвинуты по отношению к температурным кривым. Отметки на кривых соответствуют одновременным положениям световых точек.

условиях, а также поглощения газовых (адсорбция, реакция окисления и т. д.); для многих других процессов, таких, например, как выделение газов при электролизе, различные биохимические процессы (брожение) и т. д.

Несложность конструкции и простота выполнения измерений делает предлагаемый метод доступным для широкого круга лабораторий.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
10 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнакова, ЖРФХО, **36**, 841 (1904). ² Л. Г. Берг и Г. Г. Пуринов, Пирометр Курнакова, изд. АН СССР, 1942. ³ Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде, Термография, 1944. ⁴ Л. Г. Берг, Зав. лабор., № 10, 1171 (1948). ⁵ Л. Г. Берг, Изв. СФХА, **19**, 249 (1949).