

ты их конденсации с соединениями, обладающими активной метиленовой группой // ЖОХ – Т. 29. – 1959. – С. 2742-2745

4. Михайленко Ф. А., Василенко Н. П., Качковский А. Д., Рожинский Ю. Н. Влияние полярных заместителей и длины полиметиновой цепи на цвет цианиновых красителей ряда бенз[c,d]индола // ЖОРХ – Т. 18. – 1982. – С. 435-441

ТЕМПЕРАТУРНА РОЗЧИННИТЬ ПАРІВ ВОДИ У РОЗПЛАВАХ СИСТЕМИ Na₂O - В₂O₃

Езіков В.І. (м. Херсон)

Основою для нових технологій виготовлення цих матеріалів залишається тільки діаграма стану відповідної системи, яка є одним з основних інформаційних джерел про матеріали та їх властивості, як вище, так і нижче температури ліквідусу. Тому систематичне експериментальне вивчення фізико-хімічних властивостей відповідних оксидних систем у зв'язку з діаграмою стану та висновки з отриманих залежностей залишаються одним з основних напрямків визначення структурного стану відповідних оксидних розчинів та технологічних виробів.

Насичення розплавів стекел відповідного складу до стану рівноваги у системі проводили у спеціально сконструйованому пристрою, воду переводили у газоподібний стан, якій після перегріву до 500 °С направляли на обдув та барботаж високотемпературного оксидного розчину, певного складу, і доводили систему до стану насичення при певній температурі, яку виміряли платиновородійову термопарою. Час, на протязі якого наступав стан рівноваги, складав, приблизно, 50 - 60 хв. Після насичення розплаву відбирали металевим прутком пробу на аналіз вмісту розчиненого газу. Аналіз розчинності газу проводили у форвакуумній атмосфері скляного пристрою наступним чином: зразок скла вагою приблизно 0,5 г, розплавляли у фарфоровій лодочці, евакуйований газ направляли у морозильну камеру при температурі -78 °С (суміш твердої вуглекислоти і ацетону), а після цього випаровували його у калібрований об'єм; калібрування проводили по CuSO₄ • 5H₂O.

Раніше було показано, що при таких умовах насичення розплаву газ, який евакуується не має у своєму складі інших домішків ніж H₂O. Статистична обробка експериментальних результатів при коефіцієнті Стьюдента - 0,95 дала відносну похибку - 5,5 %.

Одержані експериментальні результати представлені у таблиці та на рисунку. З аналізу отриманих результатів витікає, що розчинність не залишається постійною і значно змінюється з зміною впливу теплової енергії. Так, для всіх складів системи спостерігається волноподібна температурна залежність, яка підкреслює два чітких мінімуми при температурі 1273 К для складів 5 і 10 % Na₂O і при 1373 К для всіх інших складів. Причому, після цих температур розчинність значно зростає особливо для складів, які мають 23 і 25 % Na₂O. На політермах розчинності парів води для сплавів 5 і 16 % Na₂O спостерігається ще по одному мінімуму при температурі 1073 К і послідуєчий максимум при температурі 1123 К. Треба підкреслити, що ці експериментальні результати отриманні вперше і при двох температурах 1373 і 1473 К у рамках точності експерименту співпадають з літературними, у таблиці позначені у дужках.

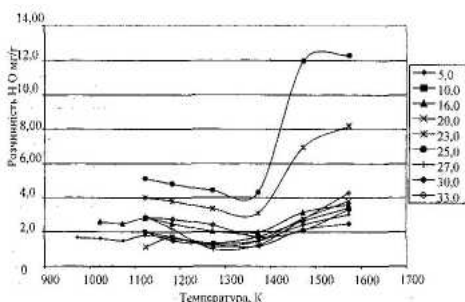
Таблиця – Температурна залежність розчинності газу H₂O у системі Na₂O - В₂O₃. мг/г (в дужках літературні данні [2])

Т, К	Склад системи, моль % Na ₂ O						
	(0)	(2,25)	(3,36)	(5,58)	(10)	(16)	
973				1,68			1,68
1023				1,62			1,62
1073				1,51			1,51

1123				1,82				1,82	
1173				1,64		1,72		1,64	
1273				1,31		1,36		1,31	
1373	(4,99)	(3,30)	(2,45)	1,50	(1,48)	1,73	(1,70)	1,50	(1,48)
1473	(7,36)	(5,15)	(3,95)	2,41	(2,27)	2,64	(2,60)	2,41	(2,27)
1573				3,02		3,40		3,02	

Продовження таблиці

Т, К	Склад системи, моль % Na ₂ O									
	20		25		27		30		33	
973										
1023										
1073										
1123			5,11		2,93		5,11		2,93	
1173	1,72		4,80		2,20		4,80		2,20	
1273	1,36		4,42		1,01		4,42		1,01	
1373	1,73	(1,70)	4,30	(4,35)	1,25	(1,28)	4,30	(4,35)	1,25	(1,28)
1473	2,64	(2,60)	11,97	(12,10)	2,73	(2,26)	11,97	(12,10)	2,73	(2,26)
1573	3,40		12,30		4,258		12,30		4,258	



Для всіх складів, які досліджувались, на політермах спостерігається збільшення розчинності газу при наближенні до температури 1123 К. Для більшості складів при температурі 1473 на політермах визначається перегиб (5 %; 10 %; 30 %; 23 %; 25 %), який більш за всіх спостерігається для складів, які мають 30 і 25 % Na₂O, тобто для складів, які на діаграмі стану визначаються екстремальними точками. Для всіх досліджених складів системи Na₂O - B₂O₃ аналіз ходу політерм розчинності парів води дозволяє зробити висновок, що у районі 1573 - 1600 К проявляється ще один максимум розчинності. Тобто максимальна заупорядкованість розплавів цієї системи знаходяться при означених температурах. Цей висновок, в основному, дуже добре підтверджується результатами дериватографічних досліджень [1]. Дійсно, збільшення величини ентропії перетворень структурних комплексів розплаву, тобто збільшення заупорядкованої зони розплаву, приводять до збільшення розчинності парів води у високотемпературному оксидному розчині. З встановленої закономірності випадають два склади, які вміщують у собі 23 і 25 % Na₂O і відповідають області існування хімічної сполуки Na₂O·3B₂O, яка плавиться інконгруентно.

Рисунок – Залежність розчинності H₂O від температури у системі Na₂O - B₂O₃

Для цих двох розплавів температура максимальної ентропії перетворення [1] співпадає з температурою максимуму розчинності ≈1100 К; потім і розчинність і ентропія зменшуються, приблизно, до 1400 К, а от потім ентропія продовжує зменшуватися, а розчинність значно зростає і визначає чіткий пік у районі 1500 К. Враховуючи характер плавлення цієї сполуки, можна припустити, що у системі з'являються нові міцелярні комплекси, яких дуже багато, але

вони маленькі. Це приводить до зміни механізму розчинності парів води з хімічного [3] на адсорбційний [4].

На жаль, у зв'язку з експериментальними труднощами отримати результат розчинності при більш високих теплових енергетичних діях нам не вдалось.

По мірі того, як змінюється склад системи, "хімічний" механізм, якій більш застосовується для "основних" розплавів, замінюється на "адсорбційний", якій більш підходить для "кислих" розчинів. Крім того, обидва механізми залежать від структурного стану системи, тобто від енергетичного впливу на той, чи інший склад.

Таким чином, аналізуючи всі експериментальні результати по розчинності газу у розплавах системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ і на підставі порівняння їх з результатами дериватографічних досліджень, можна ще раз підкреслити, що розчинність парів води – це дуже структурна фізико-хімічна властивість оксидного високотемпературного розчину [2]. Аналіз її результатів дозволяє прогнозувати зміну структурного стану системи не тільки від складу і зв'язку з діаграмою, а від впливу зовнішнього енергетичного втручання. Дійсно, як показали отримані нами експериментальні результати по дериватографічному дослідженні і по розчинності газу збільшення теплового навантаження на відповідний склад натрійовооборотної системи приводить до послідовного перетворення структури розчину до більш разупорядкованої, але через відповідні структурні комплекси, які характерні для кожного енергетичного стану системи. Тобто, маємо структурну перебудову колоїдного розчину в істинний розчин, через проміжні, рівноважні стани. Будова кожної вихідної (біля температури плавлення) міцелі відповідає найближчій хімічній сполуки, яка плавиться конгруентно і поступово спрощується до йонного стану системи при температурі повної разупорядкованості.

Висновки

1. Вперше у широкому інтервалі дії теплової енергії отримали експериментальні результати розчинності парів води у розплавах системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$, та повторні подібні дослідження для окремих складів системи $\text{Na}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$.

2. Вид політерм розчинності знакозмінний, оо характеризує значні процеси перебудови у рідкому стані оксидних систем, які залежать від енергетичної взаємодії між компонентами високотемпературного розчину.

3. Метод розчинності ще раз підтвердив свою структурну чутливість відповідної системи.

Література

1. Езиков В.И. Езикова С. В. Высокотемпературные структурные изменения оксидов сплавов. – Вісник НТУ "ХПИ" – 2004. – № 40. – С 111-114.
2. Езиков В И, Чучмарев С.К Растворимосгь воды в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$ //Ж. физич химии. – 1971. – т 455. – №2. – С 478.
3. Есин О.А. Электрохимическая природа жидких шлаков. – Изд-во Дома техники УПИ. –Свердловск. – 1946.
4. Tomlutsen I.W. A note on the solubility of water in a molten Sodium silicate. – I. Soc. Glass Technol. – 1956. – v40. – P. 25-31.

ЛІСОСМУГИ – НА СЛУЖБУ ВРОЖАЮ

Опара М.М. (м. Полтава)

Останніми роками все більше на різних рівнях обговорюється питання надзвичайної ваги – питання глобального потепління і пов'язані з ним явища посушливості клімату.