

и удовлетворительно разрешен только при совместной работе технологов, строителей и минералогов.

Получена 1/IV 1938

Литература

1. J. Hirschwald, Handbuch der bautechnischen Gesteinsprüfung, Berlin, 1911.
2. П. М. Татаринов, С. Ф. Малавкин, А. Н. Гейслер, Курс нерудных месторождений, ч. II. Месторождения минеральных строительных материалов, ОНТИ, М. — Л. 1935.
3. В. А. Кинд, С. Д. Окороков, Строительные материалы, ОНТИ, М. — Л., 1934.

4. K. Stöcke, Mineralogisch-petrographische Gesichtspunkte bei der Prüfung von Strassenbaugesteinen. Steinindustrie und Strassenbau, 3, 1935.

5. В. Т. Белоусова, Определение минералогического состава тонких фракций (менее 0,01 мм) осадочных пород и почв при помощи иммерсионного метода. Труды Почвенного института им. В. В. Докучаева, т. XIII, стр. 31 — 44, 1936.

6. Н. А. Успенский, К методике изучения глинистых пород. Проблемы советской геологии, № 12, 1051—1058, 1937.

7. С. Г. Вишняков, К методике микроскопического исследования осадочных горных пород, Разведка недр, 5, 23—27, 1936.

Н. А. Физуровский

О фотоэлектрических методах седиментометрического анализа

(Коллоидно-электрохимический институт. АН СССР)

В последнее время в специальной и патентной литературе (советской и зарубежной) появилось большое число описаний методов седиментометрического анализа, основанных на применении законов рассеяния света к грубодисперсным системам. Ввиду того, что отдельные наши лаборатории уже вводят такие методы для определения гранулометрического состава грубодисперсных систем, мы считаем необходимым сделать несколько замечаний по вопросу о целесообразности оптических методов вообще и в частности фотоэлектрических методов седиментометрического анализа.

В литературе обычно приводятся 7 условий применения закона Стокса для вычисления размеров оседающих частиц. Помимо этих условий мы считаем, что каждый метод седиментометрического анализа должен учитывать: 1) влияние частиц друг на друга при их совместном оседании, 2) наличие на поверхности частиц суспензии солевых слоев и оболочек, образующихся при введении в суспензию стабилизирующих добавок или же обусловленных присутствием в суспензии небольших количеств электролитов. Исключение при анализе одного из этих требований влечет за собой грубые искажения результатов анализа. Важность перечисленных дополнительных требований стала очевидной лишь в последнее время.

Седиментометрический анализ суспензий с получением полной кривой распределения можно осуществить двумя принципиально различными путями: 1) измерением убыли концентрации седиментирующего продукта на определенной глубине цилиндра для оседания в различные промежутки времени и 2) измерением количества суспендированного продукта, выпавшего из слоя высотой h в зависимости от времени. Обе группы ме-

тодов сами по себе обладают рядом органических недостатков, устранение которых до некоторой степени возможно лишь при целесообразной конструкции измерительной аппаратуры.

Методы первой группы связаны с необходимостью отбора проб суспензии с определенной глубины, что не может быть выполнено без нарушения скорости оседания отдельных фракций суспензии, с измерением удельного веса суспензии на определенной глубине в зависимости от времени оседания суспензии (гидростатические весы, сообщающиеся сосуды, ареометр) или же с измерением количества суспендированных частиц оптическим методом. Точность и чувствительность этих методов вообще весьма низка. Достаточно указать, что в известном приборе Вагнера при высоте оседания, равной 100 см, изменение удельного веса суспензии на 1% приводит к изменению разности высот в отсчетной трубке на 1 см при начальном удельном весе водной суспензии 1,2 (для того чтобы получить такую суспензию кварца надо взять концентрацию кварца в 15,5%). Понятно, что применение этих методов в большинстве случаев явно нецелесообразно (об оптических методах изложено ниже).

Что касается методов второй группы, то здесь имеется возможность работы с весьма малыми концентрациями (0,001% и ниже). Однако в случае стабилизации суспензий мылами, защитными коллоидами и высокомолекулярными стабилизаторами приходится учитывать отступления, обусловленные изменением удельных весов взвешиваемых осадков.

Оптические методы седиментометрического анализа, относящиеся к первой группе, обладают следующими преимуществами:

1) дают возможность работы с малыми концентрациями суспендированных веществ, 2) избавляют от необходимости производить анализ (сушка и взвешивание) каждой отобранной пробы, 3) позволяют производить измерение убыли концентрации на любой заданной глубине, 4) отличаются, тем, что наблюдение светорассеяния или количества прошедшего через суспензию света не нарушают процесса оседания суспензии.

Следует, однако, отметить, что эти методы обладают рядом существенных недостатков, которые во всяком случае чрезвычайно ограничивают их применение на практике. Органическим недостатком всех оптических методов является прежде всего неприменимость к грубодисперсным системам основных законов светорассеяния и светопоглощения. Обычно авторы методов отчасти или полностью игнорируют это обстоятельство и строят свои приборы в предположении применения законы Бэра-Ламберта и Рэлея к грубым суспензиям.

Большинство методов имеет своей физической основой закон Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 e^{-\alpha c d}, \quad (1)$$

где I_0 — общее количество проходящего через чистую дисперсионную среду света в тех же условиях, в которых производится измерение поглощенного суспензией света;

I — количество прошедшего через раствор света;

α — константа;

d — толщина слоя;

c — концентрация.

Логарифмируя это уравнение, можно получить:

$$\ln I_0 - \ln I = \alpha c d$$

и предполагая (по Андрееву), что величина cd пропорциональна поверхности суспендированного вещества $cd = KnS$, находят:

$$\ln I_0 - \ln I = \beta nS, \quad (2)$$

где n — число частиц, S — поверхность отдельной частицы и β — константа.

Этот закон (1) применим лишь к молекулярно дисперсным системам и то при слабых концентрациях. В случае грубодисперсных систем величина $\ln I_0 - \ln I$ не является функцией только концентрации или суммарной поверхности частиц, но зависит от природы частиц, от природы их поверхности, от свойств и толщины обволакивающих частиц сольватных оболочек и защитных слоев и т. д. Лишь для монодисперсных систем в совершенно одинаковых условиях можно производить сравнительные подсчеты на основании этого закона, как это делает Вагнер [см. Эйсурович (1) и др.].

Второй закон, на основе которого строятся оптические методы седиментометрического анализа, — закон Рэлея также применим, как известно, лишь к молекулярно дисперсным системам. С некоторыми ограничениями его применяют для исследования коллоид-

ных растворов. Несмотря на это, многие авторы в последнее время пытаются найти на основе этого закона связь между интенсивностью рассеяния света и степенью дисперсности грубодисперсных систем и неизменно приходят к выводу о чрезвычайной ограниченности применения этого закона. Конечно, измерение интенсивности рассеянного света является более правильным, чем измерение поглощения света дисперсной системой. Однако и здесь зависимость рассеяния света от степени дисперсности чрезвычайно искажается как природой поверхности, так и явлением вторичного рассеивания света и особенно окраской частиц. Поэтому можно сказать, что оба принципа оптического измерения убыли концентрации седиментирующего продукта применимы лишь к монодисперсным системам при условии, во-первых, отсутствия на поверхности частиц всякого рода адсорбционных и сольватных слоев, во-вторых, при условии одинаковой во всех случаях формы исследуемых частиц. Недаром Гофман, один из поборников оптических методов седиментометрического анализа, рекомендует его лишь для определения так называемого среднего размера частиц.

Помимо этого основного недостатка оптических методов необходимо считать с рядом существенных трудностей, возникающих при конструировании соответствующей измерительной аппаратуры. В самом простом случае для седиментометрического анализа суспензии можно воспользоваться нефелометром, как это сделали С. Е. Харин и Л. Г. Смирнова (2). Несмотря на кажущуюся простоту измерений, уже одно обстоятельство — подбор подходящего стандартного золь — вызывает большие затруднения, ибо по мере оседания исследуемой суспензии сравнимость величин рассеяния света нарушается из-за изменения степени дисперсности суспендированного вещества в наблюдаемом слое. Далее, необходимость для оптического сравнения с эталоном мутности слоя суспензии вызывает возражения, ибо степень дисперсности является переменной по высоте слоя. Выбор при этом какой-то средней глубины, по которой производится расчет радиусов, явно не обоснован, ибо неизвестно распределение суспензии по высоте. Касаясь в частности статьи Харина и Смирновой, мы можем отметить, что экспериментальные данные, приводимые авторами в этой статье, вызывают сомнения, так как нефелометрические измерения поликомпонентного продукта, каким является почва, вообще недопустимы. Термин «полидисперсный анализ», применяемый авторами, к слову говоря, также вызывает недоумение и его введение лишь засоряет достаточно ясную уже укоренившуюся терминологию.

Попытка Харина и Смирновой не является единственной. В заграничной печати мы постоянно встречаем работы, посвященные подобным приборам. Не имея возможности устранить органические недостатки метода, многие авторы, в том числе и Вагнер

(см. указанную статью Эйсурович), усложняют обычный нефелометр фотоэлектрическим устройством, полагая, очевидно, что они таким приемом улучшат работу приборов. На самом же деле применение фотоэлемента и микроамперметра или зеркального гальванометра (подобная попытка делалась тем же Хариным) лишь ухудшают прибор, делая его более сложным и более зависимым от случайных факторов, искажающих результат. Устранение стандартного раствора, применяемого при нефелометрических измерениях, ставит результат опыта в зависимость от стабильности источника света. Малейшее изменение напряжения аккумулятора влечет за собой ошибки в отчетах.

Фотоэлемент требует и ряда других устройств (лампа, параболические зеркала, конденсатор и др.), которые в общем создают повышение чувствительности приборов к случайным, искажающим результат, внешним факторам.

Касаясь прибора, описываемого в статье А. С. Эйсурович, можно сказать, что к нему полностью относятся указанные выше недостатки.

Выводы

1. Оптические методы седиментометрического анализа грубодисперсных суспензий не могут применяться без учета того обстоятельства, что основные законы светорассеяния и светопоглощения в общем неприменимы к грубодисперсным системам.

2. Оптические методы обладают рядом существенных недостатков по сравнению с другими методами и, особенно, весовыми.

3. Применение фотоэлектрического устройства при седиментометрическом анализе усложняет аппаратуру, что приводит к ухудшению точности работы.

4. Оптические методы могут применяться лишь для сравнительного определения гранулометрического состава строго индивидуализированных продуктов в отсутствии стабилизирующих добавок и в весьма узкой области дисперсности.

Получена 11/VII 1938

Литература

1. А. С. Эйсурович, Заводская лаборатория, 8—9, 1938.

2. С. Е. Харин и Л. Г. Смирнова, Коллоидный журнал, 2, 543, 1936.

3. Л. В. Смирнов, Коллоидный журнал, 1, 80, 1935.

4. С. Е. Харин и А. И. Шкодин, Коллоидный журнал, 3, 587, 1937.

5. E. Hoffmann, Koll. Ztschr., 82, 351, 1938.

6. E. G. Richardson, J. agric. Sci., 24, 457, 1934.

7. E. Hoffmann, Koll. Ztschr., 79, 154, 1937.

8. Motatori Matsui, Journ. Soc. chem. Ind. of Japan, 35, 596, B., 1932; 36, 691, B., 1933.

9. E. Hoffmann, Koll. Ztschr., 77, 286, 1936.

10. Grunder u. Sauer, Koll. Ztschr., 79, 257, 1937.

11. F. V. v. Hahn, «Dispersoidanalyse», 1928, Leipzig.

12. H. Gessner, «Die Schlammanalyse, 1931. Leipzig.

Н. С. Шуб

Изучение константы равновесия между оксалатом бария и сульфат-ионом

(Заводская лаборатория, 10, 1161, 1936)

(Лаборатория аналитической химии Киевского индустриального института)

В интересах читателей, которые будут пользоваться для своих целей работой Н. А. Тананьева и А. Т. Пилипенко, необходимо указать на допущенные в ней существенные ошибки.

В разделе «Быстрый метод определения процентного прохождения процесса» авторы определяют константу равновесия следующим образом. В реактивную склянку они вводят определенные количества растворов оксалата натрия и сульфата натрия, а затем хлористого бария, взбалтывают и в фильтрате определяют перманганатометрически оксалат-ион. По найденному в фильтрате количеству оксалат-иона и по начальным количествам взятых для реакции компонентов авторы рас-

считывают количество $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} , ушедших в осадок в виде BaC_2O_4 и $BaSO_4$, рассматривая эти последние количества оксалат- и сульфат-ионов как количества, прореагировавшие с барий-ионом. А отношение прореагировавшего количества сульфата к прореагировавшему количеству оксалата авторы рассматривают как константу равновесия, по которой высчитывают процентное прохождение процесса.

Но всем известно, что в уравнении закона действующих масс

$$\frac{(C)^p (D)^q \dots}{(A)^m (B)^n \dots} = K$$

величины A , B , C и D суть концентрации