

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

JOURNAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ЗАМ. ОТВ. РЕДАКТОРА

Д. И. КУЗНЕЦОВ

ТОМ XII

ВЫП. 6

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

1989

ЛЕНИНГРАД

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: А. А. БАЙКОВ, **И. И. БОРГМАН,** П. П. БУДНИКОВ,
С. И. ВОЛЬФОВИЧ, И. В. ГРЕВЕНЩИКОВ, О. Б. ЗВЯГИНЦЕВ (Отв. редактор),
М. А. КЛОЧЕО, В. Н. КРЕСТИНСКИЙ, Д. И. КУЗНЕЦОВ (Зам. отв. редактора),
Н. С. КУРНАКОВ, А. Д. ПЕТРОВ, Г. В. ПИГУЛЕВСКИЙ, И. Н. ШЛАЕСИИ,
М. Б. ПОПОВА, А. Е. ПОРАЙ-КОШИЦ, В. Е. ТИЩЕНКО, С. А. ТОЛКАЧЕВ.



Александр Иванович Горбов
1859—1939 г.

Журнал прикладной химии, т. XII, вып. 6

АЛЕКСАНДР ИВАНОВИЧ ГОРБОВ

26 февраля с. г., после длительной болезни, скончался профессор Александр Иванович Горбов, бессменный редактор „Журнала прикладной химии“.

В лице покойного химическая общественность потеряла крупного человека.

А. И. родился 11 мая 1859 г. в Москве.

Среднее образование получил в Орловской классической гимназии, которую окончил с золотой медалью в 1878 г. В 1883 г., по окончании курса СПб. университета со степенью кандидата естественных наук, А. И. был оставлен при университете, по представлению своего учителя А. М. Бутлерова, для подготовки к профессорскому званию.

С 1881 по 1885 г. А. И. работал в лаборатории органической химии у профессора А. М. Бутлерова, сначала в университете, а два последующих года в его же лаборатории в Академии Наук.

В 1886 г., по предложению А. М. Бутлерова, А. И. поступил штатным лаборантом в лабораторию качественного анализа СПб. университета.

В лаборатории качественного анализа А. И. имел частое общение с Д. И. Менделеевым и был всегда в курсе тех идей и мыслей, которые высказывал Дмитрий Иванович.

В 1894 г. А. И. получил предложение занять должность заведывающего химической лабораторией Николаевской инженерной академии.

Здесь А. И. принял самое широкое участие в работах по изучению строительных вяжущих материалов, совместно с покойным профессором Военно-инженерной академии И. Г. Малюгой.

В это время положение русской армии в отношении долговременных фортификационных сооружений было весьма неблагоприятно. Свойства бетона и пригодность его для фортификационных сооружений не были достаточно изучены. А. И. приложил много труда и энергии для изучения свойств строительных материалов. Его работы, проведенные совместно с И. Г. Малюгой, положили начало научной постановки вопроса в этой столь важной области военной техники. К сожалению, эти работы, по вполне понятным причинам, остались неопубликованными, но они сыграли свою роль и явились одним из камней того фундамента, на котором построено современное здание научного и практического применения бетона и других вяжущих материалов в необоронительных и оборонительных сооружениях.

В Инженерной академии и училище А. И. читал курс неорганической химии и вел занятия по качественному и количественному анализам.

В 1901 г. он был избран штатным преподавателем химии в Инженерной академии, в 1906 г. членом конференции академии, в 1918 г., с переходом академии к факультетской системе, — экстраординарным профессором, а в 1919 г. — ординарным профессором.

В 1924 г. А. И. покинул стены Инженерной академии и вышел на пенсию.

Большая часть научной и педагогической деятельности А. И. Горбова протекала по военному ведомству.

Кроме вышеуказанных работ по вяжущим материалам, А. И. были проведены также работы и в других областях военной техники и написаны сле-

дующие труды: а) литографированные курсы по общей химии для Инженерного училища, б) Краткий курс количественного анализа для слушателей академии, в) Курс качественного анализа, г) Криоскопия и эбулиоскопия, д) Растворы, твердые растворы и диаграмма Розебоома (для слушателей Интендантской академии), ж) Химические элементы и их простейшие соединения (1907 г., 423 стр.), з) О строении стали, и т. д.

Кроме того, А. И. написал многочисленные заключения для Главного инженерного управления по различным вопросам.

Когда встал вопрос о широком внедрении в военную технику воздухоплавания, А. И. принял здесь самое активное участие.

Им были предложены и проработаны три новых в то время способа получения водорода, а именно: 1) при действии алюминия на гидроксид натрия, 2) при действии силикола на гидроксид натрия и 3) при действии воды на гидрид кальция. Первый способ был принят Главным инженерным управлением, второй способ был введен в технику Сименсом и Шуккертом в Мюнхене, а третий — профессором Жобером в Париже.

Предложенные им и принятые способы, по сравнению со способом получения водорода путем действия железа на серную кислоту, при помощи которого военное ведомство добывало ранее водород, сократили в три с лишним раза вес необходимых материалов и позволили получать его более чистым, а кроме того, дали возможность заменить трудно перевозимую серную кислоту твердыми веществами.

Далее, А. И. дал принцип быстрой оценки качества алюминия (растворение его в крепком растворе гидроксида натрия в бюретке Блейера). Детальная разработка этого способа была проведена А. В. Сапожниковым в Воздухоплавательном парке. В развитии этой работы А. И., совместно с А. В. Сапожниковым, удалось добиться введения способа хранения водорода в маннесмановских цилиндрах.

В 1910 г. А. И. был командирован военным ведомством в Германию, Швейцарию и Францию для ознакомления с принятыми там способами получения, очистки и хранения водорода для различных технических целей. Результатом подробного отчета явилось сооружение подвижной водородной станции для снабжения полевых частей водородом.

В Русско-японскую войну, получив задание от главнокомандующего манчжурской армией разработать состав ослепляющих и дымовых шапек, А. И., на основании таможенных статистических данных, показал, что при возникновении войны на западном фронте Россия будет лишена возможности иметь азотную кислоту, и подал в соответствующие учреждения докладную записку. Результатом этой записки было постановление Артиллерийского управления об увеличении запасов необходимых материалов, ввозимых из-за границы, и учреждение ряда комиссий по разработке мероприятий, указанных в записке.

В комиссии по разработке способа получения азотной кислоты А. И. принял самое горячее участие. Им, совместно с проф. В. Ф. Миткевичем, была сконструирована в Политехническом институте небольшая установка по получению азотной кислоты из воздуха. Затем на Сестрорецком заводе была смонтирована установка уже в полужаводском масштабе.

Этому делу А. И. отдал чрезвычайно много времени, ознакомился со всей литературой вопроса и достиг весьма высоких результатов. Сконструированная им, совместно с В. Ф. Миткевичем, печь показала более высокую эффективность, нежели печи Биркеланда и Эйде. Так, напр., их печь на 1 киловаттчас давала выходы не менее 70 г азотной кислоты, при объемном содержании окислов азота в 2.5%.

В 1916 г. ими был разработан проект печи на 3000 киловатт и приступлено к постройке завода в Кондопоге, с учетом использования энергии реки Суны. В 1918 г. постройка этого завода была приостановлена.

В 1911 г. А. И., совместно с Н. С. Санниковым, предложил военному ведомству шапки для получения дымовых завес. Во время империалистической

войны, после перехода немцами реки Мааса под прикрытием дымовых завес, А. И. было приказано спешно приступить к постройке небольшого завода под Петроградом. Начальником этого завода А. И. состоял до 1918 г.

Кроме разработки этих вопросов, А. И. принял также участие в комиссии по противогазам при Главном артиллерийском управлении и по вопросам конструирования огнеметов и зажигательных снарядов.

А. И. явился одним из организаторов Института прикладной химии, сотрудником, а затем членом Совета которого он состоял в течение ряда лет.

А. И. был также одним из организаторов „Известий Института прикладной химии“ и редактировал их в течение трех лет.

Кроме Инженерной академии, А. И. работал в Интендантской академии, в которой, кроме курса неорганической химии, читал и другие специальные курсы.

А. И., проработав в течение 30 лет в военном ведомстве и из них 6 лет в Красной Армии, выпустил много учеников, которые, рассыпавшись на огромной территории нашего отечества и занимая различные высокие технические и командные должности, всегда горячо вспоминают своего учителя, который заложил в них серьезные знания и дал возможность вести плодотворную работу по укреплению технической мощи Красной Армии.

С 1908 по 1917 г. А. И. состоял председателем 1-го отдела Русского технического общества.

С 1892 по 1907 г., по приглашению Д. И. Менделеева, редактировавшего химический отдел в Энциклопедическом словаре Брокгауза и Эфрона, А. И. работал сотрудником этого отдела и написал ряд статей по вопросам, касавшимся, главным образом, теоретической химии и ее истории.

В 1919 и 1920 гг. читал курс истории химии в Петроградском университете.

С 1919 по 1929 г., А. И. состоял председателем Сапропелевого комитета при КЕПС Академии Наук СССР.

В 1924 г. был приглашен в Главную палату мер и весов в Комиссию по реформе алкометрии и денсиметрии.

В жизни Химического общества А. И. принимал самое близкое участие. Членом общества А. И. был избран в 1882 г. За 50-летний период работы в обществе А. И. занимал различные должности: в пятидесятых годах в течение двух лет он был библиотекарем общества; девять лет состоял казначеем; около полутора года, после ухода с этой должности Д. П. Коновалова, — делопроизводителем.

В 1914 г. А. И., совместно с В. Е. Тищенко, было поручено Советом общества написать к 50-летию общества историю возникновения и жизни общества. Возникшая мировая война прервала эту работу. Затем А. И., совместно с А. Е. Фаворским, В. Е. Тищенко и Н. С. Курнаковым, избирался в течение многих лет членом Комиссии по присуждению премий общества за научные работы.

Будучи одним из организаторов Отделения прикладной химии, А. И. принял самое активное участие в организации „Журнала прикладной химии“, редактором которого он состоял с начала его основания до самой смерти.

Необходимо отметить ту исключительную щепетильность, с какой относился А. И. к помещаемым работам в этом журнале: ни одна цифра не оставалась без его внимания. А. И. часто проверял ссылки на оригинальные работы, арифмометр находил у него широкое применение для проверки необходимого цифрового материала. Можно было быть совершенно уверенным, что работа, помещенная в журнале, была подвергнута самому тщательному просмотру и проверке.

Введение рациональной химической номенклатуры также не осталось вне поля зрения А. И. В 1911 г. А. И. был выбран Химическим обществом в число трех членов Русского отдела Международной комиссии по номенклатуре неорганических соединений, образованной Международной ассоциацией химических обществ.

В 1913 г. А. И. был избран Подготовительным комитетом на должность редактора трудов IX Международного съезда по прикладной химии, который предполагалось созвать в Петрограде в 1915 г.

А. И. до самого последнего времени принимал активное участие в жизни общества.

Научная деятельность А. И. началась еще в бытность его студентом. Так, в 1882 г. он написал „Галцины и амиды угольной кислоты, не содержащие серы“ — специальный курс, прочитанный в Петербургском университете приват-доцентом Н. Н. Любавиным.

В 1883 г. им, совместно с А. Э. Кесслером, была выполнена работа „Ueber die Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat“ (напечатана в „Mélanges phys. et chim.“, Акад. Наук).

В 1885 г., также с А. Э. Кесслером, выполнены две работы: „Прибор для дробной перегонки под длительным давлением“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 17, 134) и „Ueber die Einwirkung von Jodmethylen auf Natriumisobutylat“ („Mélanges phys. et chim.“, Акад. Наук).

В 1887 г., совместно с А. Э. Кесслером, — „Действие подоформа, иодистого метила и иода на изобутиллат натрия“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 19, 428—463).

В этом же году была выпущена работа: А. И. Горбов, „Кислоты окси- и гидрокситетровые“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 19, 605—615) и заметки: „Действие брома в присутствии воды на изобутилен“ (ibid., 621), „Действие хлора на изобутилен“ (ibid., 1891).

В окончательной редакции цикл работ в этой области был напечатан в „Journ. für pract. Chem.“ (1890, 41, 224—265).

В 1902 г. были напечатаны две работы: „Способы определения качества воздуха с помощью растворов марганцево-кальевой соли“ (Журн. Русск. общ. охранения народного здравия) и „Закон фаз“ (Физико-математический ежегодник, т. 2, 174—204).

В 1905 г. — „Статический характер физико-химических систем“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 37, 1216—1224).

В 1908 г. — учебник „Химические элементы и их простейшие соединения.“

В 1909 г. — „О закономерном составе некоторых эвтектик“ (Записки Р. техн. общ., №№ 8—9), 2-я статья под тем же заглавием в „Трудах III Менделеевского съезда“, 1923, „Об инвариантных системах и о закономерном составе некоторых эвтектик“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 41, 1240—1300) и вместе с проф. В. Ф. Миткевичем „Азотная кислота из воздуха“ (Труды I Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 268—275).

В 1910 г. — „Заметка о химических формулах некоторых эвтектик и точек перехода“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 42, 1517—1529).

В 1913 г., совместно с проф. В. Ф. Миткевичем, — „О горении воздуха в вольтовой дуге“ (Записки Р. Техн. общ. и Ж. Р. Ф.-Х. О., 45, 1109—1136) и под тем же заглавием заметка по поводу статьи А. В. Сапожникова, Гудими и Кутובה (Ж. Р. Ф.-Х. О., 45) „Круговорот азота и горение воздуха“ (Дневник XII съезда естествоиспытателей и врачей, 1909—1910 гг., стр. 137).

В 1914 г. — „Что есть химия“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 46, 2, стр. 1—27) и „История вопроса о конституции кислот“ (Доклад Русской комиссии по номенклатуре неорганической химии, гл. I, Ж. Р. Ф.-Х. О., 46 (2), 95—158).

В 1923 г. — „О теории Нернста для процесса горения воздуха“ (Труды III Менделеевского съезда, 1923, 142) и там же „Соображения по поводу теплот образования окислов азота“ (143).

1927—1928 гг. — Редактирование 1-го и 2-го тома „Основ химии Д. И. Менделеева“, статьи „Химическое равновесие“ и „Д. И. Менделеев и «Основы химии»“, в дополнениях к т. I.

В 1929 г. — „А. М. Бутлеров и химическое строение“ (Очерки по истории развития знания, стр. 113—178. Изд. Акад. Наук СССР).

В 1930 г. — „Плотность водных растворов серного ангидрида“ (Ж. Пр. Х., т. III, 1233—1257).

В 1931 г. — статья „Химическое равновесие“ в „Основах химии Д. И. Менделеева“.

В 1933 г. — „Плотность водных растворов сернистого ангидрида“ (Ж. Пр. Х., т. III, 1233—1257).

В 1934 г. — М. С. Вревский. Некролог (Труды ВИМСа, вып. 22, 132—137), „Обзор правильности состава эвтектик“ (Реферат доклада помещен в протоколах заседания Л. Н. И. Х. О. за 1933 г., 40—43) и статья „Дмитрий Иванович Менделеев и «Основы химии»“, Ж. Пр. Х., 7, 1544—1554 (1934).

В журнале Р. Ф.-Х. О. А. И., во втором отделе его, напечатаны многочисленные рефераты, из которых наиболее крупными являются: а) „О пространстве определения его в непределенных геометрических соединениях и о способе определения его в непределенных геометрических соединениях“ (Ж. Р. Ф.-Х. О. профессора И. Вислиценуса (в Лейпциге) и переводы речей: профессора Ю. Рауля (в Гренобле) „Определение частичного веса при помощи эбулиоскопии и криоскопии“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 26 (2), 153—170, 1894), и б) В. Банкрофта (в Итаке, Н. Г) „Будущее физической химии“ (Ж. Р. Ф.-Х. О., 37 (2), 175—187, 1905).

Первый (а) и последний (б) рефераты снабжены А. И. многочисленными примечаниями, и первый долгое время являлся на русском языке единственным источником, где была изложена стереохимическая гипотеза.

В статьях, напечатанных в „Энциклопедическом Словаре Брокгауза и Ефрона“, составляющих в общей сложности 277 стр., изложены: 1) История развития теоретических воззрений в органической химии (статьи: Радиал, Этериновая теория, Этил, Теория ядер, Унитарная теория, Изомерия, Замещение, Уксусная кислота, Химических типов теория, Химическое строение, Молочная кислота, Гидраты углерода, Гликоли, Глицерины, Стереонизомерия, Стереохимия и Этилен); по полноте сообщенных сведений статьи А. И. значительно в этом отношении превосходят книгу покойного проф. Н. А. Меншуткина „История развития химических воззрений“; 2) вопросы, касающиеся аллотропии простых тел и изомерии соединений (статьи: Фосфор, Фумаровая кислота и др.); 3) обзор разных классов органических соединений и 4) „Правило фаз“. Последняя статья вместе с упомянутой выше — „Закон фаз“ — довольно долгое время являлись единственными источниками, по которым читатели могли по-русски ознакомиться с законом Гиббса.

В настоящей статье мы затронули лишь некоторую часть той многогранной деятельности А. И., которая вполне достаточно выявляет личность этого крупного человека, сумевшего сохранить до преклонного возраста юношескую любовь к науке и к химии, в частности.

А. И. принадлежал к той былой рати, трудами которой была создана слава русской химической науки, заложившей прочный фундамент здания современной советской химии. Из этой славной плеяды остались уже немногие.

А. И., как и остальные его сверстники, на своем жизненном пути руководствовался девизом Д. И. Менделеева: „ученье — для себя, плод ученья — для других“. Этот завет гениального русского химика А. И. выполнил с честью и до самых последних дней своей жизни гордо нес знамя советской химической науки.

Александр Окатов

6 апреля 1939 г.

СТАТЬИ А. И. ГОРБОВА, НАПЕЧАТАННЫЕ В ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКОМ СЛОВАРЕ БРОКГАУЗА и ЭФРОНА

Дополнительный том I, СПб., 1905 г.

	Стр.
Автокатализ	32
Аддитивные свойства	40
Адсорпция	43—44
Азот	51—54
Азотная кислота	61—62
Аксальная симметрия	63
Активная масса	63—64

Аллокоричная кислота	Стр. 83
Аллотропия	84—85
Атиконовые кислоты	170—171
Аустенит	178
Бекмановская изомеризация	237—238
Бимолекулярные реакции	263

Дополнительный том I, СПб., 1905 г.

Гидроароматические соединения	561—563
Гидролиз	564—565
Граммолекула	618
Дезоксиаловая кислота	666
Дециловая кислота	677
Динамическая изомерия	685
Дноксивинная кислота	686—687
Изогидричные растворы	816
Изокоричная кислота	816
Изотерма реакции	817
Изотонические растворы	817

Изохоры реакций	817—818
Изоянтарная кислота	818
Индиго синтетическое	828—831
Каприловая кислота	873—874
Капроновая кислота	874
Капрон	874
Кислоты органические *)	906—907
Кислые соли	907
Коллигативные свойства	929
Комплексные соли	938
Конститутивные свойства	944

*) Иначе — карбоновые кислоты.

Дополнительный том II, СПб., 1906 г.

Коэффициенты растворимости	1—2
Кристаллогидраты	16—17
Кристаллы жидкие (текущие)	17—19
Октав закон (хим.)	335
Проута гипотеза	479—480

Сталь (морфологическое строение) (доп. II, 1907 г.)	687—697
Гетерогенные и гомогенные системы (доп. IA, 1905 г.)	558

Винная кислота (т. VI, № 11, СПб., 1892)	421—424
Воздух (т. VI, № 12, СПб., 1892 г.)	875—884
Воск (химический состав воска) (т. VI, № 13, СПб., 1892 г.)	263—267
Вытеснение (т. VII, № 14, СПб., 1892 г.)	570—573
Гидраты углерода или углеводы (т. VII, VIII, № 16, СПб., 1893 г.)	640—643
Гликоли } там же	836—838
Глицерин } там же	882—884
Горение (т. IX, № 17, СПб., 1893 г.)	371—372
Замещение (т. XII, № 23, СПб., 1894 г.)	214—220
Изомерия (т. XII, № 24, СПб., 1894 г.)	869—872
Индиго (т. XIII, № 29, СПб., 1894 г.)	70—71
Каталитические реакции (т. XIII, № 26, СПб., 1894 г.)	709—710
Карбостирил (т. XIV, № 27, СПб., 1895 г.)	476
Кенометрия (т. XIV, № 28, СПб., 1895 г.)	940
Контактные явления (т. XVI, № 31, СПб., 1895 г.)	100—102
Коричная кислота } там же	260—261
Коричный спирт } там же	261

Крахмал (т. XVI A, № 32, СПб., 1895 г.)	577—582
Крезол, там же	623—624
Масляные альдегиды (т. XVIII A, СПб., 1896 г.)	756—757
Масляные кислоты, там же	757—758
Молочная кислота (т. XIX A, СПб., 1896, № 38)	669—672
Мочевая кислота (т. XX, СПб., № 39, 1897 г.)	71—73
Мочевина, там же	73—75
Нитромочевина, там же	75—79
Нитропарафины (т. XXI, СПб., № 41, 1897 г.)	196—197
Нитросоединения, там же	198—200
Орто (т. XXII, № 43, СПб., 1897 г.)	200—203
Парафины (т. XXII, № 44, СПб., 1897 г.)	190
Тетразотовые кислоты (т. XXIII, № 65, СПб., 1901 г.)	781—785
Тетраметиленкарбоновая кислота, там же	110—111
Тетраметил-оксипурины, там же	111—112
Правило фаз (т. XXIV, № 48, СПб., 1898 г.)	112
Предельные органические кислоты (т. XXV, № 49, СПб., 1898 г.)	852—861
Предельные соединения, там же	42—46
Родановая кислота (т. XXVI, № 52, СПб., 1899 г.)	47
	896

	Стр.
Родановые соли, там же	967—988
Родоновая кислота, там же	915
Сахараты (т. XXVIII, № 56, СПб., 1900 г.)	486—487
Сахарозы, там же	493—496
Сахар (т. XXIX, № 57, СПб., 1900 г.)	2—8
Степ соизмерия (т. XXXI, № 62, СПб., 1901 г.)	608—621
Стереохимия, там же	622—627
Теофиллин (т. XXII, № 64, СПб., 1901 г.)	913—914
Тераконовая кислота, там же	942—943
Углеводороды (т. XXXIV, № 67, СПб., 1902 г.)	431—433
Уксусная кислота (т. XXXIV, № 68, СПб., 1902 г.)	653—655
Унитарная система, там же	812—817
Фазотрония (т. XXXV, № 69, СПб., 1902 г.)	236—238
Флогистон (т. XXXVI, № 71, СПб., 1902 г.)	138—144
Формулы химические, там же	294—298
Фосфор (аллотропия), там же	378—382
Фракционированное выпаривание, там же	452—454
Фракционированное осаждение, там же	454
Фумаровая кислота (т. XXXVI, № 72, СПб., 1902 г.)	875—878
Химическая номенклатура (т. XXXVII, № 73, СПб., 1903 г.)	205—213
Химических типов теория, там же	219—225

	Стр.
Химическое строение, там же	239—249
Химия, там же	249—266
Хризанисовая кислота (т. XXXVI A, № 74, СПб., 1903 г.)	615
Циклобутан (т. XXXVIII, № 75, СПб., 1908 г.)	159—160
Циклогексан, там же	160—161
Циклогептан, там же	161
Циклокетоны, там же	161—164
Циклокислоты, там же	164—167
Циклопентан, там же	172
Циклопропан, там же	173—174
Циклосоединения, там же	174—175
Циклоспирты, там же	175
Цитравинная кислота, там же	249—251
Циановая кислота, там же	281—285
Число координатное химических соединений (т. XXXVIII, № 76, СПб., 1903 г.)	864—866
Энантовая кислота (т. XLA, № 80, СПб., 1904 г.)	787
Энатола, там же	787
Энолизация, там же	850—852
Этероновая теория (т. X, № 81, СПб., 1904 г.)	141—142
Этилен, там же	166—170
Этил, там же	170—172
Яблочная кислота, там же	477—478
Ядер теория, там же	491—492
Янтарная кислота и ее гомологи (т. XLIA, № 82, СПб., 1904 г.)	685—688

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

III. ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ МЫШЬЯКА ДОЛОМИТОМ

С. А. Вознесенский, А. В. Евланова и Р. В. Суворова

Химическая лаборатория института „Водгео“

Очистка воды от мышьяка представляет большие трудности и до настоящего времени практически еще не разрешена. Мы исследовали поглощение мышьяковистой и мышьяковой кислот из их растворов при фильтровании через фильтры из обожженного доломита.* При таком фильтровании возможно образование трудно-растворимых кальциевых и двойных кальций-магниевых солей мышьяка, остающихся в теле фильтра.

Состав и свойства этих солей изучены пока еще мало. Весьма старые работы Кочубея² указывают на существование плохо-растворимой соли $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$. Далее, Ауэрбах³ готовил также мало-растворимые соли $\text{Ca}_3\text{As}_4\text{O}_9$ и $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$.³ Аберг⁴ кратко описывает соли $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ и $\text{MgHAsO}_4 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$.⁴

Позднее Сторн и Андерсен, Стравенгаген, Тамманн и Симон описали соли состава CaOHAsO_2 , $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_5$, $3\text{MgO} \cdot \text{Mg}_3(\text{AsO}_3)_3$ и $\text{Mg}_3(\text{AsO}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$.⁵

Имея целью исследование обожженного доломита как сорбента мышьяковистых соединений, в настоящей работе мы не останавливались на природе образующихся соединений; этот вопрос предполагалось изучить лишь в том случае, если бы сорбционная ёмкость доломита оказалась значительной и была бы поставлена задача об использовании отработанного сорбента.⁶

Методика исследования

Исследование производилось следующим способом. Стеклянные цилиндры, как и в предыдущих опытах, с диаметром 4.5—5 см, имеющие боковые отводные трубки с кранами, заполнялись обожженным доломитом. Доломит брался Щелковско-го месторождения, измельчался, отсеивался и прокаливался в лабораторной тигельной печи при 700° . Для заполнения фильтра при отсеивании бралась фракция с диаметром частиц от 1 до 5 мм. В нижний конусообразный конец фильтра помещались стеклянные бусы, поверх которых накладывалась дырчатая стеклянная пластинка; доломит насыпался поверх пластинки, таким образом слой доломита по всей высоте имел строго цилиндрическую форму. Сверху слой доломита прижимался другой дырчатой стеклянной пластинкой; благодаря этому при фильтровании растворов снизу вверх слой доломита сохранял свой объем. Боковые отводные трубки с кранами помещались от нижнего уровня фильтра на высоте ~ 10, 20, 30, 40 и 50 см (в таблицах эти данные приведены точно) и служили для отбора проб профильтрованного через слой различной толщины раствора. Для фильтрования брались растворы мышьяковистокислого и мышьяковокислого натрия, приготовленные на дистиллированной воде; первый приготавливался растворением мышьяковистого ангидрида в содовом растворе, второй — непосредственным растворением соли. Приготавливались растворы, содержащие ~ 500 мг/л As_2O_3 ; затем эти растворы разбавлялись до нужных в данном опыте концентраций. Фильтруемый раствор помещался выше фильтра

* Данные об обжиге и составе обожженного доломита приведены в первой части работы.

в сосуд Мариотта, что позволяло соблюдать в течение данного опыта постоянную скорость фильтрования.

В профильтрованном растворе, сначала качественно, контролировалось появление мышьяка (реакцией Гутцейта). После появления мышьяка в фильтрате, через определенные промежутки времени производились количественные определения мышьяка в пробах, отобранных на различных высотах фильтра. Определение трехвалентного мышьяка производилось титрованием 0.01 н. и 0.005 н. раствором бромата калия; 7 определение пятивалентного — подометрически.

Максимальная ошибка в первом случае достигала 10%, во втором — 19%. Время начала фильтрования замечалось в момент появления раствора, прошедшего через фильтр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Результаты опытов приведены в следующих (1—16) таблицах.

ТАБЛИЦА 1

$C_0 = 509.3$ $l = 2.5$
 $d = 1-5$ $G = 907$
 $D = 4.72$ $P = 14.5$
 $v = 73$ $t^\circ = 22^\circ$

H	c				
	t=9	t=19	t=34	t=48	t=64
9.5	462.2	475.1	480.1	—	490.0
20	408.3	433.0	450.4	—	460.2
31.6	331.6	371.1	405.8	—	430.5
43	277.7	339.0	355.3	—	388.5
50	100.5	292.5	316.7	341.5	362.5

ТАБЛИЦА 2

$C_0 = 52.0$ $l = 2.5$
 $d = 1-5$ $G = 1001.7$
 $D = 4.72$ $P = 1.55$
 $v = 72.7$ $t^\circ = 15^\circ$

H	c														
	t=2	t=7	t=17	t=32	t=47	t=62	t=77	t=107	t=122	t=152	t=215	t=332	t=392	t=512	t=632
9.5	—	31.2	36.6	41.6	—	40.6	—	—	42.6	—	—	43.6	—	—	—
20	—	22.3	23.8	23.8	—	26.7	—	—	33.7	—	—	35.6	—	—	—
31.6	—	4.2	6.9	11.4	—	15.8	—	—	21.8	—	—	26.3	—	—	—
43	—	0.5	1.7	3.0	—	7.9	—	—	14.8	—	—	18.3	—	—	—
50	0	0.3	0.6	2.2	3.5	5.0	7.4	9.2	11.1	11.4	13.4	15.8	16.8	17.8	20.5

ТАБЛИЦА 3

$C_0 = 25.0$ $l = 2.5$
 $d = 1-5$ $G = 1198$
 $D = 5.0$ $P = 1.6$
 $v = 82.5$ $t^\circ = 17.0^\circ$

H	c											
	t=8	t=18	t=33	t=48	t=63	t=78	t=123	t=153	t=183	t=213	t=243	t=273
10.9	—	—	13.9	—	17.8	—	18.3	—	—	—	—	—
21.6	2.7	—	5.9	—	11.4	—	14.4	—	—	—	—	—
32.8	0	—	1.0	—	4.5	—	7.4	—	—	—	—	—
44	0	0	0	—	1.0	—	3.0	—	—	—	—	—
50	0	0	0	0.4	0.7	1.0	2.2	3.7	4.19	4.6	6.4	6.4

В табл. 1—6 приведены данные опытов с раствором мышьяковистой соли; в табл. 7—13 — мышьяковой, в табл. 14 — опыты с раствором мышьяковистой соли, приготовленным на водопроводной воде; в табл. 15 — данные опытов фильтрации с перерывом во времени (для наблюдения явления отдачи); наконец, в табл. 16 — данные опыта по фильтрованию раствора мышьяковистой соли через измельченный доломит.

ТАБЛИЦА 4

$C_0 = 499.6$ $l = 5$
 $d = 1-5$ $G = 1087.5$
 $D = 5$ $P = 1.5$
 $v = 165.7$ $t^\circ = 17^\circ$

H	c		
	t = 15	t = 30	t = 45
10.9	467.2	480.1	482.0
21.6	432.5	460.3	462.2
32.75	395.9	430.6	445.4
44.0	346.4	410.8	422.5
50	340.9	376.1	407.8

В таблицах приняты те же обозначения, что и в первой части работы, и кроме того:

- t — время от начала фильтрации в минутах;
- P — реакция исходного раствора в мл норм. кислоты на 1 л раствора;
- H — высота фильтрующего слоя, достаточная для полного удаления мышьяка из раствора в течение определенного времени (θ)

ТАБЛИЦА 5

$C_0 = 50.5$ $l = 5$
 $d = 1-5$ $G = 820.6$
 $D = 5$ $P = 1.5$
 $v = 145.5$ $t^\circ = 15-17^\circ$

H	c												
	t = 2	t = 7	t = 17	t = 32	t = 62	t = 77	t = 152	t = 167	t = 182	t = 197	t = 227	t = 317	t = 345
9.5	—	37.6	40.6	46.5	46.5	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	26.2	30.7	37.6	42.6	—	—	—	—	—	—	—	—
31.6	—	14.4	20.3	29.7	35.6	—	—	—	—	—	—	—	—
43	—	5.2	18.6	19.8	28.7	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0.25	2.2	5.8	13.6	23.5	25.2	31.0	31.7	32.4	32.7	33.7	35.3	36.6

ТАБЛИЦА 6

$C_0 = 25.5$ $l = 5$
 $d = 1-5$ $G = 945.5$
 $D = 5$ $P = 0.7$
 $v = 139.1$ $t^\circ = 23^\circ$

H	c													
	t = 2	t = 7	t = 17	t = 62	t = 77	t = 107	t = 122	t = 152	t = 185	t = 275	t = 395	t = 525	t = 570	t = 630
10.5	—	18.6	21.3	23.3	—	—	23.3	—	—	—	—	—	24.4	—
21.65	—	6.4	17.3	18.3	—	—	19.3	—	—	—	—	—	22.3	—
33.1	—	4.7	8.7	12.4	—	—	14.4	—	—	—	—	—	19.3	—
43.6	—	1.2	3.7	8.4	—	—	11.4	—	—	—	—	—	15.8	—
50	0.12	0.37	1.6	6.1	6.6	7.7	8.3	8.0	9.4	10.4	11.4	12.9	13.9	14.4

ТАБЛИЦА 7

$C_0 = 559.85$
 $d = 1-5$
 $D = 5.04$
 $v = 82.8$

$l = 2.5$
 $G = 1095$
 $P = 5.6$
 $t^\circ = 22^\circ$

$C_0 = 62.5$
 $d = 1-5$
 $D = 4.72$
 $v = 73$

$l = 2.5$
 $G = 965.3$
 $P = 0.6$
 $t^\circ = 21^\circ$

H	c				
	t=8	t=18	t=33	t=48	t=63
10.9	—	—	518.9	—	528.7
21.6	394.4	487.8	474.8	—	528.7
32.75	339.0	404.8	464.8	—	484.5
44.0	267.1	363.3	369.1	—	415.7
55.0	172.1	308.8	344.5	405.9	412.8

ТАБЛИЦА 8

H	c			
	t=8	t=123	t=333	t=633
9.5	33.9	38.1	49.0	48.0
20	13.5	30.9	—	41.4
31.6	—	18.2	33.8	36.5
40	3.5	20.4	21.3	—
50	1.75	6.5	21.0	33.2

ТАБЛИЦА 9

$C_0 = 26.2$
 $d = 1-5$
 $D = 5.0$
 $v = 82.8$

$l = 2.5$
 $G = 1058$
 $P = 0.3$
 $t^\circ = 22^\circ$

H	c			
	t=19	t=124	t=244	t=365
10.9	17.1	19.3	21.7	22.3
21.6	1.31	17.1	18.4	—
32.8	0.22	7.3	10.8	21.7
44.0	0.38	6.2	7.1	19.6
50	0.46	2.1	5.1	10.6

ТАБЛИЦА 11

$C_0 = 560.7$
 $d = 1-5$
 $D = 4.61$
 $v = 139.1$

$l = 5$
 $G = 902$
 $P = —$
 $t^\circ = 23.5^\circ$

H	c			
	t=6	t=16	t=31	t=61
10.5	496.7	480.7	507.4	531.4
21.7	470.1	494.1	502.1	534.0
33.1	422.1	459.4	490.0	528.7
43.6	336.8	376.8	480.7	504.7
50	296.8	308.4	430.2	498.0

ТАБЛИЦА 10

$C_0 = 764.8$
 $d = 1-5$
 $D = 5.03$
 $v = 165.7$

$l = 5$
 $G = 1146$
 $P = 7.05$
 $t^\circ = 23^\circ$

H	c									
	t=4	t=9	t=19	t=34	t=64	t=79	t=94	t=109	t=124	t=154
10.9	—	719.1	—	730.3	735.8	—	—	—	699.6	—
21.6	754.4	708.0	694.0	677.3	707.9	—	—	—	674.5	—
32.8	569.0	663.3	652.2	680.1	696.8	—	—	—	707.9	—
44	248.2	554.7	613.2	660.6	668.9	—	—	—	727.5	—
50	12.7	494.2	585.3	596.5	657.8	696.8	677.4	674.5	685.6	674.5

РАССМОТРЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

При фильтровании растворов мышьяковистых солей, имеющих слабо щелочную реакцию, через фильтр из обожженного доломита имеет место образование плохо-растворимых магниевых и кальциевых солей, которые отлагаются на зернах доломита и тем затрудняют дальнейшее взаимодействие последнего с мышьяковистой солью. Поэтому только незначительная часть доломита всту-

ТАБЛИЦА 12

$C_0 = 58.1$
 $d = 1-5$
 $D = 4.72$
 $v = 145.4$

$l = 5$
 $G = 981.6$
 $P = -$
 $t^\circ = 22^\circ$

H	c									
	t=1	t=6	t=16	t=61	t=100	t=121	t=151	t=181	t=211	t=271
9.5	—	61.7	—	64.3	—	—	—	—	—	—
20	—	48.3	55.8	49.8	—	86.6	—	—	—	—
31.6	—	30.4	30.0	45.9	—	78.7	—	—	—	—
43	—	10.9	22.8	40.7	—	47.2	—	—	—	—
50	0.7	5.0	11.7	31.9	33.3	34.1	37.0	37.65	42.6	46

ТАБЛИЦА 13

$C_0 = 29.0$
 $d = 1-5$
 $D = 4.61$
 $v = 139$

$l = 5$
 $G = 940$
 $P = 1.4$
 $t^\circ = 22^\circ$

H	c				
	t=7.5	t=17.5	t=1.22	t=332	t=512
10.5	19.5	22.9 — 20.6	29.0	38.7	—
21.7	7.4 — 11.6	17.4 — 13.7	24.3	26.4	—
33.1	4.9 — 3.7	8.9 — 5.8	22.2	—	—
43.6	2.2 — 2.9	5.2 — 2.1	13.7	18.3	—
50	0.2 — 2.6	0.9 — 1.2	11.1	18.6	29.5 22.1

ТАБЛИЦА 14

$C_0 = 493.7$
 $d = 1-5$
 $D = 5.03$
 $v = 166$

$l = 5$
 $G = 1144.3$
 $P = 75.9$
 $t^\circ = 19^\circ$

H	c				
	t=14	t=29	t=44	t=59	t=74
10.9	459.3	488.8	478.9	458.8	488.8
21.6	419.7	439.3	464.0	464.0	459.1
32.8	370.2	424.6	459.1	434.3	454.1
44	315.7	375.1	414.6	429.4	444.2
50	251.4	251.4	394.7	429.4	409.1

пает в химическую реакцию, и „отработанный“ фильтр имеет еще очень много неиспользованного доломита.

В случае, если бы при фильтровании поглощалось достаточно много мышьяка, то возникала бы задача при эксплуатации доломитовых фильтров регенерировать „отработанный“ доломит, т. е. отделять кальциевые и магниевые соли. Это можно было бы произвести методом флотации их. Соли эти имеют товарную ценность. Регенерированный доломит можно вернуть на фильтр.

Однако полученные экспериментальные данные показывают, что поглощение мышьяковистых соединений относительно мало, а поэтому применение

доломитовых фильтров для очистки воды от мышьяка в практике может иметь лишь ограниченный характер, и задача регенерации доломита может встать лишь в редких случаях.

Разберем полученные данные более подробно.

Для оценки степени поглощения солей мышьяка при фильтровании их растворов через доломитовые фильтры представляется рациональным рассмотреть зависимость поглощения от высоты фильтра. Для этого в таблицах дается достаточный материал.

ТАБЛИЦА 15

$C_0 = 52$
 $d = 1-5$
 $D = 4.72$
 $v = 72.7$
 $H = 50$

$l = 2.5$
 $G = 1002$
 $P = 1.55$
 $t^\circ = 15^\circ$

l	σ
6 ч. 30 м.	16.83
7 ч. 32 м.	17.32
8 ч. 32 м.	17.82
9 ч. 32 м.	19.30
10 ч. 32 м.	20.54

Перерыв 12 часов и дальнейшее фильтрование

35 м.	8.41
1 ч. 35 м.	13.86
2 ч. 35 м.	17.82
3 ч. 05 м.	19.3

Перерыв 12 часов

23 м.	9.15
1 ч. 3 м.	14.85
3 ч. 3 м.	21.28
5 ч. 3 м.	21.36

Перерыв 12 часов

34 м.	24.35
1 ч. 34 м.	15.83
6 ч. 34 м.	29.05

Перерыв 12 часов

1 ч. 2 м.	24.35
2 ч.	33.26
6 ч.	37.22

тремя недостаточный материал.

ТАБЛИЦА 16

$C_0 = 23$
 $d = 1-5$
 $D = 5.03$
 $v = 83$

$l = 2.5$
 $G = 1016$
 $P = 1.1$
 $t^\circ = 24^\circ$

l	σ			
	$l = 8$	$l = 18$	$l = 33$	$l = 48$
10.9	21.77	—	22.3	22
21.6	21.27	—	—	—
32.75	—	—	—	—
44	19.75	—	21.8	22
50	11.99	17.7	19.9	22

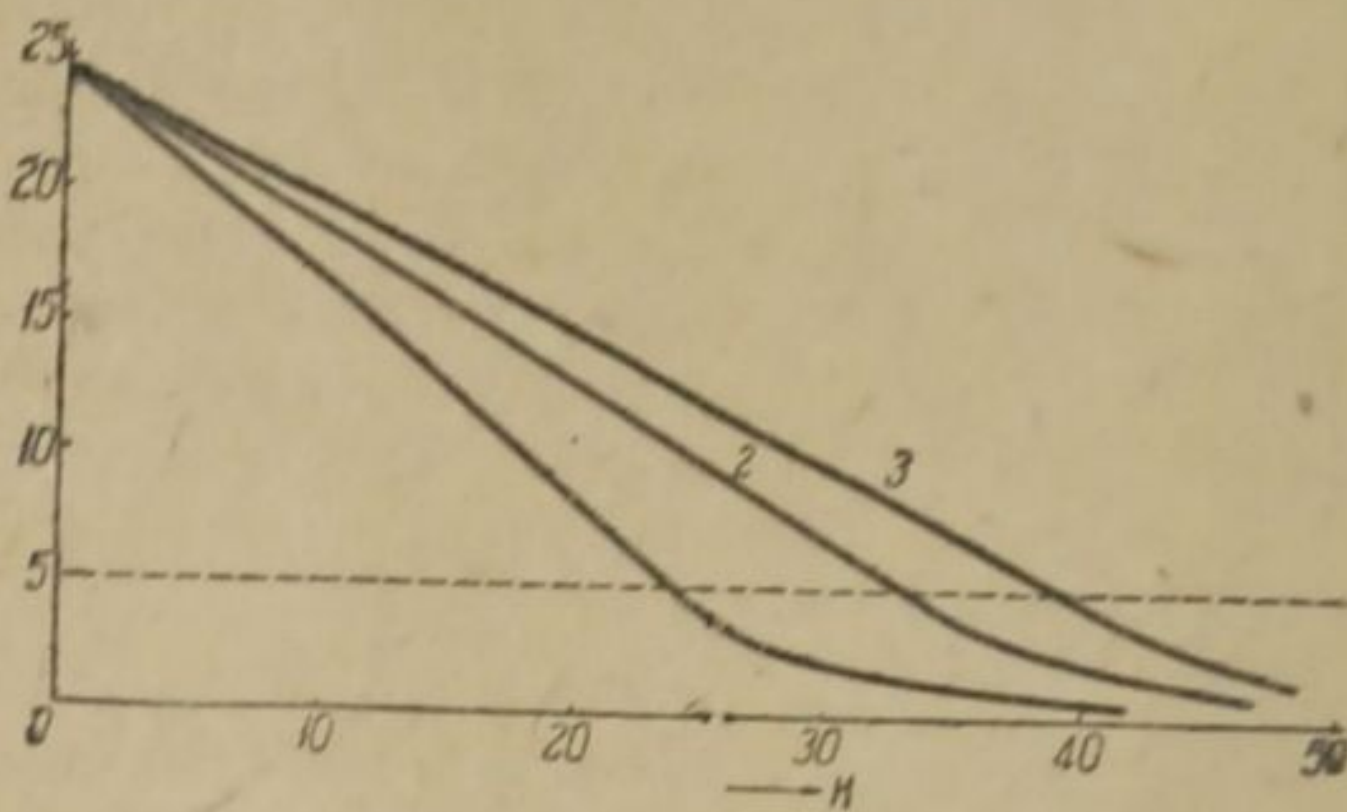


Рис. 1. Зависимость падения концентрации мышьяковистой соли от высоты фильтрующего слоя.

1 — для 33 мин.; 2 — для 63 мин.; 3 — для 123 мин.

Из рассмотрения таблиц видно, что в отдельных случаях высоты фильтра (10, 20, 30, 40 и 50 см) были достаточны для практически полного удаления мышьяка из раствора в течение того или другого времени (табл. 2, 3, 9, 13). Рассмотрим, как происходит падение концентрации мышьяковистой соли по высоте фильтра в то время, когда в профильтрованной воде еще нельзя обнаружить мышьяк. Для этого нанесем на оси абсцисс высоту филь-

Здесь кривая 1 представляет изменение концентрации соли в фильтруемом растворе по высоте фильтра на 33-й минуте от начала фильтрования, кривая 2 — на 63-й, кривая 3 — на 123-й.

Как видно, до концентраций 2—5 мг/л падение концентрации соли по высоте фильтра происходит практически по прямой. Допустив, что очистка воды до содержания 5 мг/л мышьяка достаточна, мы получим при пересечении кривыми 1, 2 и 3 линии, проведенной от значения 5 на оси ординат параллельно оси абсцисс (на рис. 1 пунктир), отрезки высот фильтров в 23, 32 и 37 см. Это значит, что фильтр в 23 см в течение 33 минут („время защитного действия фильтра“) очищает воду от мышьяка практически полно (т. е. до 5 мг/л); фильтр в 32 см — очищает в течение 63 минут и фильтр в 37 см — в течение 123 минут. Все это относится, конечно, к условиям опыта табл. 3 (скорость фильтрования, концентрация мышьяка в фильтруемой воде и т. д.). Аналогичным построением и экстраполяцией нами были найдены величины „времени защитного действия“ фильтра (обозначим через θ) от высоты фильтра (H) при всех исследованных условиях. При этом высота (H) находилась пересечением прямыми оси абсцисс, а не параллельной ей линии, как то показано на рис. 1. Таким образом получались несколько большие значения H , нежели по способу, представленному на рис. 1. Из чисто практических соображений нам представлялось более надежным несколько преувеличивать значения H .

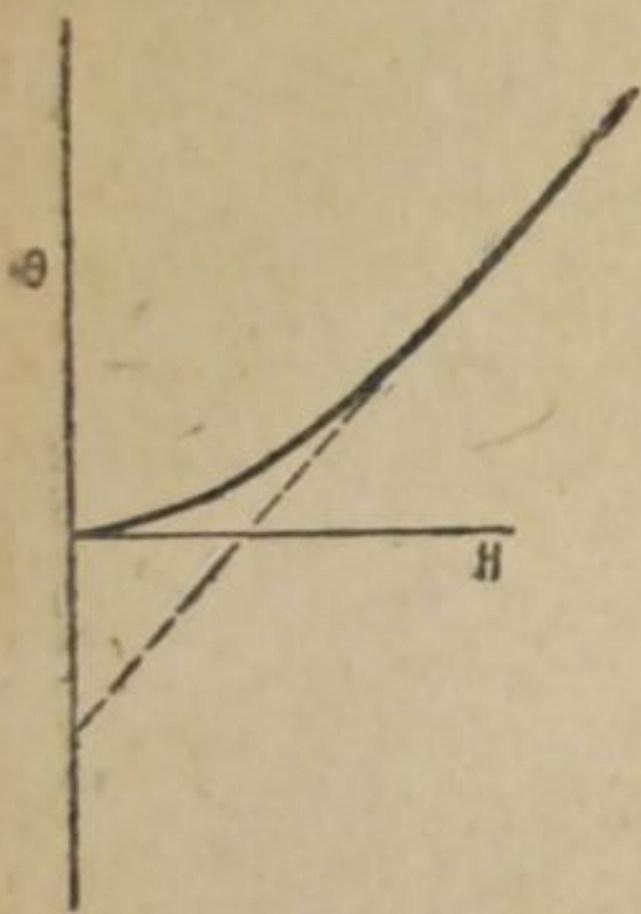


Рис. 2. Зависимость времени защитного действия фильтра от высоты фильтрующего слоя.

Если откладывать найденные для данных условий фильтрования величины θ на оси ординат, а величины H — на оси абсцисс, то получаются кривые типа представленной на рис. 2 кривой.

Как видно из рассмотрения рисунка, получается практически та же зависимость θ от H , что и для противогазов и сорбционных фильтров, изученных нами ранее.⁸

Здесь следует оговориться, что вследствие неточности методов анализа, чрезвычайной трудности соблюдения неизменяемости условий фильтрования в течение длительных промежутков времени (до 10 часов) и, наконец, благодаря изменению степени дисперсности доломита при фильтровании — вышеприведенная зависимость θ от H , а также, конечно, и от C , не всегда безукоризненна. Все же можно с достаточной степенью определенности утверждать, что приведенная на рис. 2 зависимость θ от H имеет место в большинстве случаев.

Все сказанное позволяет нам для расчета исследованных фильтров предложить ранее данное нами эмпирическое уравнение, связывающее величины θ и H , а именно:

$$\theta = kH - \tau, \tag{1}$$

где k и τ суть опытные коэффициенты.

В следующих табл. 17 и 18 приведены величины θ и H_0 , найденные построением кривых, как то показано на рис. 1; кроме того, здесь же приведены значения k и τ для различных условий фильтрования и вычисленные по уравнению (1) величины (θ).

Как видно из рассмотрения приведенных в табл. 17 и 18 данных, в каждой серии опытов (при одинаковых C и l), начиная с некоторой величины H , зависимость θ от H практически характеризуется прямой, в соответствии с общим видом кривой рис. 2. Вычисленные по подобранным уравнениям величины θ достаточно хорошо совпадают с опытными. Поэтому уравнение (1) может быть применено к расчету изученных фильтров.

Нами изучались растворы с концентрациями ~ 500, 50 и 25 мг As_2O_3 и As_2O_5 в 1 л. Поэтому и коэффициенты для уравнения (1) найдены для этих концентраций. Для других концентраций в пределах указанных эти коэффициенты могут быть найдены графически.⁹

ТАБЛИЦА 17
Растворы мышьяковистокислого натрия

Расчет произведен по данным таблиц	H_0	$\theta_{\text{расч}}$	γ	θ	$\theta_{\text{расч}}$
1 $C_0 = 579.8$ $l = 2.5$	95 118 142 172	9 19 34 64	0.99	106	— 11 34 64
2 $C_0 = 52$ $l = 2.5$	41 50 59	32 62 122(?)	3.80	120	35 70 104
3 $C_0 = 25$ $l = 2.5$	28.4 39.4 50	33 63 123	5.66	160	— 63 104
4 $C_0 = 499.6$ $l = 5$	155 225 272	15 30 45	0.33	44	6 30 46
5 $C_0 = 50.5$ $l = 5$	43.5 54 74 100	7 17 32 62	1.13	51	— 10 32 62
6 $C_0 = 25.5$ $l = 5$	40 52 65 78	7 17 62 122	4.00	190	— 18 70 122

Правильнее же и практически более приемлемо расчеты производить с некоторым запасом и пользоваться приведенными в таблицах данными; например для концентраций меньших 25 мг/л — рассчитывать по уравнению, найденному для растворов, содержащих 25 мг/л ангидрида, и т. д.

Проведение фильтрования растворов мышьяковистой кислоты, приготовленных на водопроводной воде, имеющей жесткость около 10°, несколько увеличивает поглощение мышьяка доломитом, как то можно видеть из сравнения величины θ и H табл. 4 и 14.

Дистиллированная вода		Водопроводная вода	
θ	H	θ	H
15	155	14	116
30	225	29	168
45	272	44	240

Однако, это улучшение практического значения не имеет.

Данные табл. 15 показывают влияние на поглощение мышьяка обожженным доломитом „отдыха“ фильтра. Перерыв в фильтровании ведет к тому, что благодаря, повидимому, идущей на зернах доломита кристаллизации солей мышьяка, фильтр вновь начинает более значительно поглощать соль мышьяка. Явление отдыха при повторении перерывов исчезает. Наконец, данные табл. 16 показывают, что поглощение мышьяковистых солей необожженным доломитом значительно менее, чем обожженным. О практическом использовании необожжен-

ТАБЛИЦА 18

Растворы мышьяковистого натрия

Расчеты произведены по данным таблиц	H_0	$\theta_{\text{опыт}}$	k	τ	$\theta_{\text{выч.}}$
7 $C_0 = 559.85$ $l = 2.5$	78 115 137 175 210	8 18 33 48 63	0.42	25	8 23 33 48 63
8 $C_0 = 62.5$ $l = 2.5$	43 73 130	123 333 633	5.31	80	149 307 610
9 $C_0 = 26.2$ $l = 2.5$	25.6 52.6 61 82	19 124 244 365	8.18	290	— 140 210 380
10 $C_0 = 764.8$ $l = 5$	133 341 600	9 34 64	0.12	7	7 34 65
11 $C_0 = 560.7$ $l = 5$	105 153 228	6 16 31	0.21	16	6 16 32
12 $C_0 = 58.1$ $l = 5$	54 64 140	6 16 61	0.50	24	8 14 60
13 $C_0 = 29$ $l = 5$	45 54 90 162	7.5 17.5 122 332	2.79	130	— 20 120 320

ного доломита для поглощения мышьяковистых солей, очевидно, речи быть не может.

Произведем теперь расчет, какие количества As_2O_3 или As_2O_5 поглощаются весовой единицей доломита за какое-нибудь определенное время защитного действия, например за 1 час. Пользуясь данными табл. 17 и 18 и уравнением (1), найдем величины H , необходимые для полного поглощения мышьяка в течение 1 часа, затем, пользуясь данными табл. 1—13, вычислим количество доломита, необходимое для загрузки таких фильтров, количество профильтрованного раствора и количество поглощенного мышьяка. Результаты расчетов приведены в табл. 19.

Как видно из приведенных в табл. 19 данных, при фильтровании мышьяковистых соединений через доломит, последний используется лишь в очень малой степени. С другой стороны, и расчеты необходимых размеров фильтров показывают, что в качестве самостоятельных очистных сооружений они не могут

ТАБЛИЦА 19

Высота фильтра и расстояние м/сек	H_0 для $\beta = 0.5$ (в м)	Вес доломита в фильтре вы- соты H_0 (в кг)	За 1 м ² и про- пускную способ- ность раствора (в кг)	Концентрация As в филь- трующем растворе (в кг/л)	Вес вымыв- ного As (в кг)	На 1 м ² доломита поглощено As (в кг)
1	166	3111.5	4380	396.16	1631.9	0.56
2	48	961.64	4382	396.35	171.64	0.178
3	39	934.44	4380	396.27	98.89	0.100
4	315	6851.3	3942	378.56	2782.5	0.549
5	100	1641.2	8730	38.23	333.74	0.233
6	63	1191.3	8346	13.3	161.08	0.136
7	20	4380	4350	398.9	1826.1	0.417
8	67	1288.4	4380	40.74	178.44	0.128
9	43	939.9	4388	18.28	30.715	0.0997
10	560	12835	3942	438.87	4257.7	0.386
11	382	6530.8	8346	398.45	3383.4	0.472
12	140	2748.5	8724	37.87	331.28	0.120
13	63	1297.2	8340	18.94	157.96	0.122

быть применены вследствие весьма большого количества потребного для того доломита.

В качестве примера, для иллюстрации сказанного, произведем расчет фильтра, который необходим для очистки воды, содержащей 25 мг/л As_2O_3 . Допустим, что воды имеется 100 м³ в сутки и нужно рассчитать фильтр, обладающий "временем защитного" действия в 24 часа. Примем скорости, равную 25 м/час. По данным табл. 17 составим уравнение:

$$1446 = 5.86 H - 160.$$

Откуда находим, что фильтр должен иметь высоту 2.27 м, если выбрать скорость фильтрования в 25 м/час. Площадь такого фильтра должна быть:

$$Q = \frac{100}{25 \cdot 24} = 1.7 \text{ м}^2.$$

Таким образом для очистки в течение 1 суток 100 м³ воды, содержащей 25 мг/л As_2O_3 , необходим фильтр площадью 1.7 м² и высотой в 2.27 м; такой фильтр будет содержать 3812.7 кг доломита.

После работы в течение суток доломит через некоторое время частично теряет свои сорбционные свойства; однако полная очистка воды вновь уже не будет достигаться. Доломит должен быть регенерирован промывкой водой с флуоридными реагентами для отделения мышьяковистых солей.

Все сказанное заставляет сделать вывод, что обожженный доломит не может быть признан практически пригодным материалом для очистки содержащих мышьяк сточных вод. Применение фильтров из обожженного доломита может быть рекомендовано лишь в тех случаях, когда тем или иным способом уже очищенные мышьяковистые сточные воды должны пройти еще доочистку перед сбросом в водоем. Наконец, можно рекомендовать доломитовые фильтры для очистки сточных вод, образующихся временно, с перерывами, и содержащих незначительные количества мышьяка (до 40—50 мг/л²).

Общие положения

1. Исследовано поглощение мышьяковистых и мышьяковых солей из их растворов при фильтровании через обожженный доломит.

* Таким случаем может быть очистка воды обмывочных пунктов в условиях ЦХЗ.

2. На основании полученных данных показано, что для расчета фильтров из полубоженного доломита для очистки воды от мышьяка можно применить эмпирическое уравнение, применяемое для расчета защитного времени противогаза.

3. Полученные данные показали, что сорбционная емкость доломита по отношению к мышьяковистым и мышьяковым солям весьма мала. Вследствие этого доломитовые фильтры не могут рекомендоваться в качестве самостоятельного метода очистки промышленных сточных вод. Применение доломитовых фильтров возможно лишь в тех случаях, когда требуется доочистка воды от мышьяка или когда сточные воды поступают с перерывами во времени и содержат мышьяка не более 40—50 м/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Вознесенский, А. В. Евланова и Р. В. Суворова. Ж. Пр. X., XI, 1179 (1938). — 2. Kotschubeu. J. f. prakt. Ch., 49, 189 (1850). — 3. Auerbach. Z. anorg. Ch., 37, 362 (1903). — 4. Abegg. G. Handb. anorg. Ch., T. V. — 5. Taylor. Anorg. Chemie, 1930. — 6. См. работы: Драчевой, Ж. Пр. X., XI, 552 (1933); Журн. сан. техн., 2, 31 (1934); А. Детолан. Новое в почвоведении, III, 89 (1936); Н. С. Шитников, колл. Ж. П., 403 (1936). — 7. И. Кольтгоф. Объемный анализ, 1931. — 8. С. А. Вознесенский. Физ.-хим. процессы очистки воды, 1934. — 9. М. М. Дубинин. Физ.-хим. основы сорбционной техники.

Поступило в Редакцию
20 февраля 1939 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE REINIGUNGSVERFAHREN DER INDUSTRIEABWÄSSER

II. REINIGUNG DER ABWÄSSER VON ARSENVERBINDUNGEN MITTELS DOLOMIT

S. A. Voznesenskij, A. V. Evlanova, R. V. Suvorova

1. Es wird die Sorption der Arsenverbindungen aus ihrer Lösung beim Filtrieren durch gebrannten Dolomit untersucht.

2. Die Sorptionsfähigkeit des Dolomits für Arsenverbindungen ist gering; infolgedessen lassen sich die Dolomitfilter nur in den Fällen anwenden, wo die zu reinigenden Abwässer kleine Mengen von Arsen enthalten.

3. Es wird eine empirische Gleichung für die Berechnung der Filter gegeben.

УДАЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Б. А. Скопинцев и М. Т. Голубева

Гидрохимическая лаборатория Санитарного института им. Ф. Ф. Эрисмана. Москва

Введение

Для борьбы с цветением* водоемов в настоящее время особенно широко применяется их купоросование, заключающееся в том, что в воду вносят медный купорос в количестве до 3—4 мг соли на 1 л (до 0.8—1.0 мг Cu).¹

Медь может также попадать в природную воду и при спуске в водоемы медь-содержащих сточных вод. Таким образом вполне естественно ставится на очередь вопрос об удалении остаточной меди из воды. Действительно, судьба внесенной меди окончательно не ясна: одни авторы считают, что введенная медь связывается белковыми веществами клеток планктонных организмов; другие полагают, что в этом случае также могут образовываться мало растворимые углекислые соединения меди.

Поставленные нами в этом направлении специальные опыты показали, что:

1) При внесении медного купороса в нецветущую природную воду содержание меди в ней практически не изменилось за 30 суток хранения воды при начальных концентрациях 0.05—0.10 мг Cu в 1 л и уменьшалось на 5% за 3 суток и на 20% за 30 суток при начальных концентрациях в 1.0 мг Cu.^{**}

2) При внесении CuSO_4 в цветущую воду количество меди в воде за время 1—3 суток убывало лишь на 30—50%. Отметим здесь, что определение меди производилось карбаматным методом в видоизменении М. Т. Голубевой.²

Таким образом из этих наблюдений следует, что при внесении малых количеств солей меди в природные воды (до 1 мг Cu на 1 л) медь в воде остается в растворимой форме, хотя рН в этих водах обычно значительно выше тех значений рН (6.0), при которых (согласно В. Гиллебранду и Г. Лендель¹⁰), происходит выпадение гидроксида меди. Повидимому, в этих случаях, благодаря наличию в воде свободной CO_2 , образуются растворимые бикарбонаты меди (по аналогии с растворимыми бикарбонатами закиси железа).^{***}

Что касается литературы, посвященной вопросу удаления меди из воды, то она невелика; здесь надо, во-первых, отметить указание А. Керпа,⁴ который считает, что при прохождении через песчаный фильтр воды, обработанной медным купоросом, на зернах песка осаждаются нерастворимые соединения меди. Далее, предварительные наблюдения американского исследователя С. Вроскман'а⁵ показали, что удаление малых количеств меди из воды (до 1—2 мг в 1 л) посредством $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ возможно в случае применения небольших количеств последнего.

Удаление меди при помощи гидроксида алюминия

Сперва нами изучались условия удаления меди при обработке воды сернокислым алюминием — наиболее распространенным реагентом, применяемым для очистки воды. Опыты ставились таким образом: к 200 мл испытуемой воды прибавлялся раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,^{****} и для ускорения хлопьеобразования

* Цветение — периодическое массовое развитие в водоеме планктонных организмов.

** В опытах В. Г. Чуйко³ также не наблюдалось уменьшения в воде меди за 15-дневный срок (при исходном содержании меди = 1 мг Cu в 1 л).

*** Это предположение подтверждается наблюдениями ряда исследователей в отношении условий растворимости малахита ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) в воде с образованием бикарбоната Cu.⁷

**** В дальнейшем эта соль обозначается как $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

проба воды подвергалась перемешиванию в течение 25 минут стеклянной мешалкой, приводимой в движение электромотором. Затем в воде определялся рН и на следующий день из верхнего слоя над осадком отбиралась пипеткой проба воды для определения Cu . Таким образом получали прозрачную и не содержащую хлопьев гидрооксида алюминия воду, не прибегая к фильтрации — операции, приводящей к уменьшению содержания меди в растворе (см. ниже).

Полученные данные в отношении нецветущей воды изображены на рис. 1 и 2.

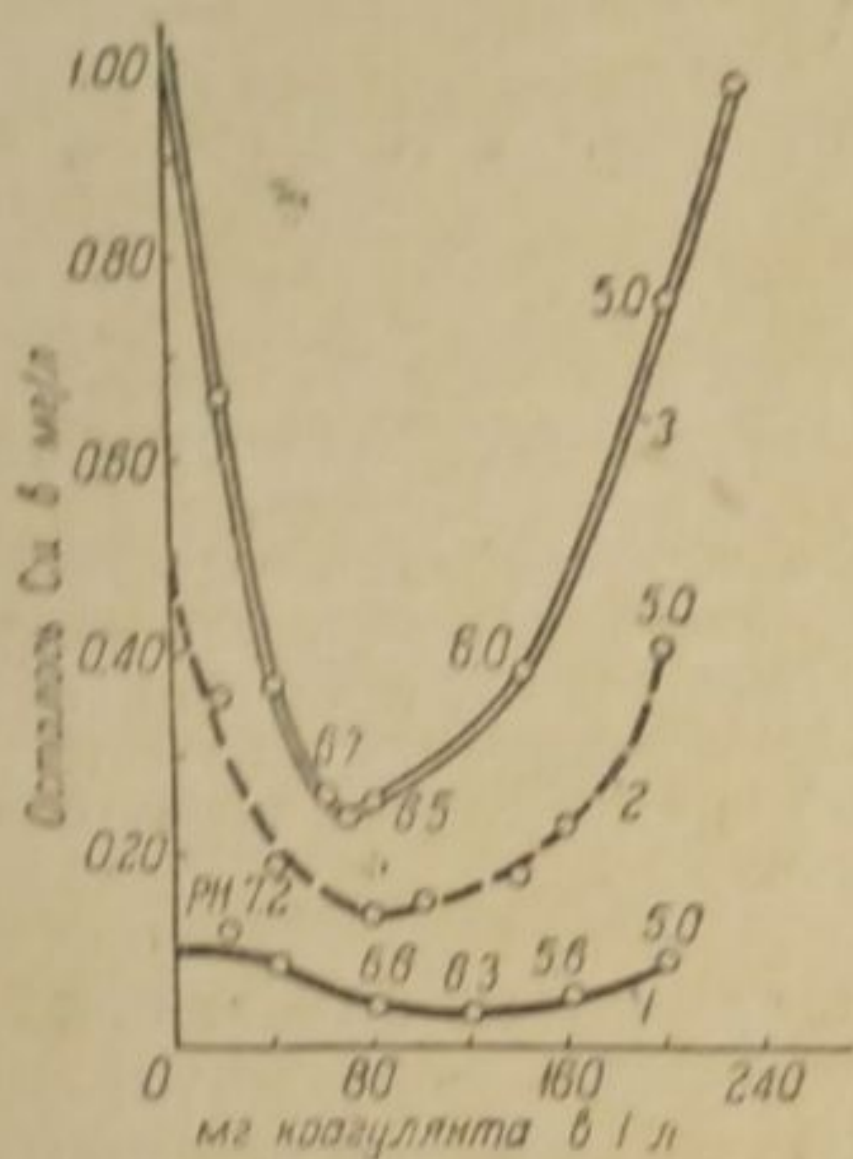


Рис. 1. Удаление Cu из воды при помощи $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Вода № 4 { щелочность =
= 1.6 мг-экв.
цветность = 17°

1 — внесено Cu 0.1 мг/л; 2 — то же, 0.5 мг/л; 3 — то же, 1.0 мг/л.

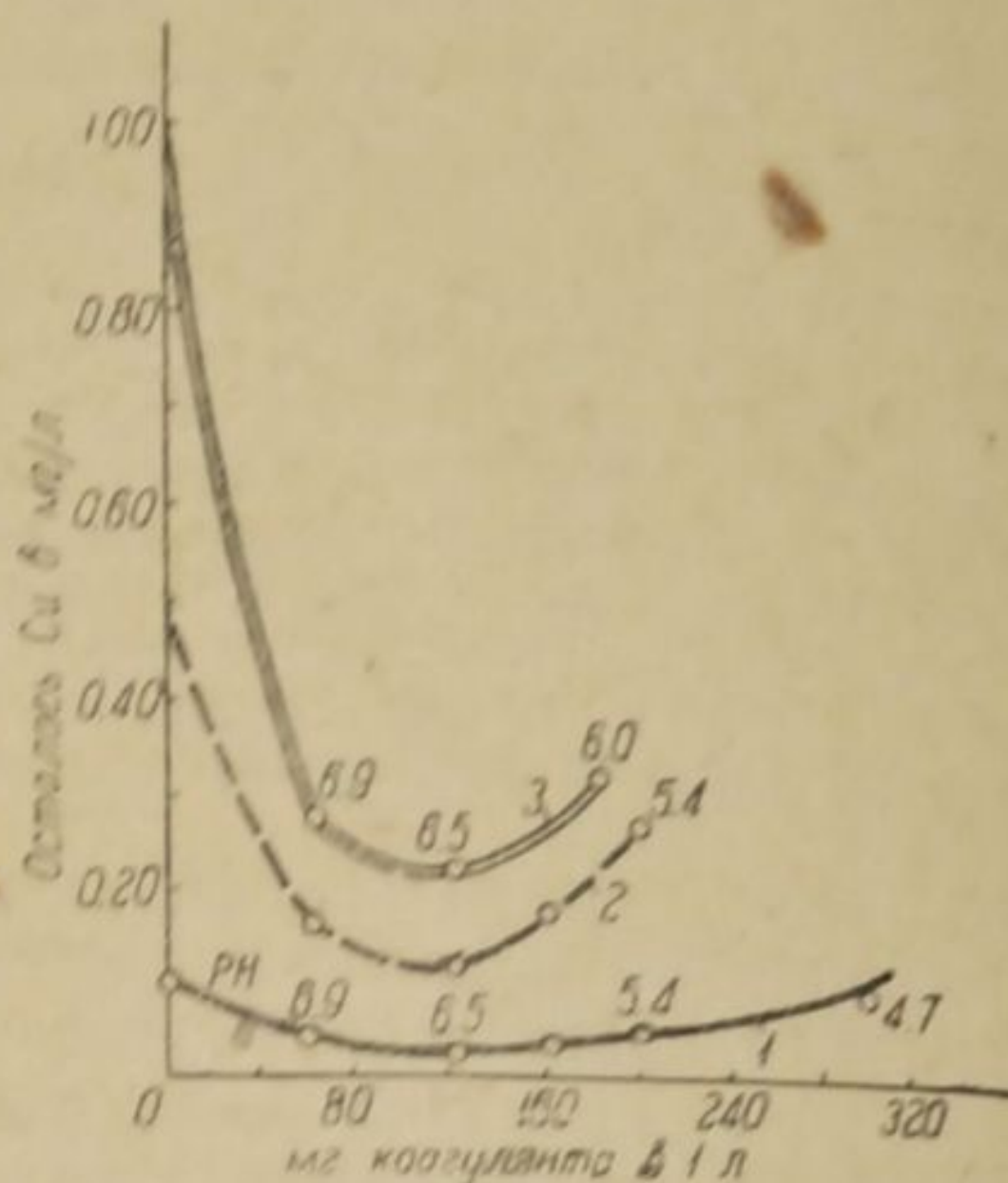


Рис. 2. Удаление Cu из воды при помощи $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Вода № 5 { щелочность = 2.2 мг-экв.
цветность = 28°

1 — Внесено Cu 0.1 мг/л; 2 — то же, 0.5 мг/л; 3 — то же, 1.0 мг/л.

Из этих диаграмм видно, что:

1) При внесении в воду малых количеств меди (около 0.1 мг Cu в 1 л) последняя практически полностью удаляется из воды при обработке ее сернокислым алюминием.

2) Однако при концентрациях Cu 0.5—1.0 мг/л максимальное удаление Cu составляет 70—75%, что имеет место при определенной оптимальной дозе сернокислого алюминия; при внесении больших количеств последнего, количество остаточной Cu возрастает.

3) Удаление Cu имеет место и при $\text{pH} = 5.0$.

Таким образом наши опыты, согласно с данными Брокмана,⁵ указывают на значение количества $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

В то же время наши наблюдения ограничивают предложенный В. Г. Чуйко⁶ метод выделения малых количеств меди из воды при помощи $\text{Al}(\text{OH})_3$; последний прием оказывается действенным в условиях, описанных автором, лишь для концентраций Cu близких к 0.1 мг Cu в 1 л (о значении pH см. ниже).

Для выяснения причин „отрицательного“ действия больших количеств сернокислого алюминия изучалось влияние активной реакции, для чего в испытуемой воде, содержащей 1.0 мг Cu в 1 л, регулировался pH путем внесения в воду (после $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) соответствующего количества известковой воды.

Полученные результаты изображены на рис. 3 и 4.

Таким образом удаление Cu из воды при помощи гидрооксида алюминия возможно и при $\text{pH} = 5.0$ (рис. 1 и 2), но максимум достигается при $\text{pH} = 7.0$ —7.5, т. е. при значениях pH , близких к тем величинам, которые наблюдаются летом в коагулированной воде.

При одних и тех же величинах pH эффект удаления Cu тем выше, чем больше внесено $Al_2(SO_4)_3$.

Следовательно, установленное выше "отрицательное действие" больших количеств $Al_2(SO_4)_3$ вызывается происходящим в этих условиях значительным понижением pH.

Исходя из амфотерных свойств коллоидных мицелл гидроокиси алюминия, необходимо признать, что pH должен быть основным фактором, определяющим процесс адсорбции Cu. Действительно, коллоидная гидроокись алюминия имеет положительный заряд при низком pH и отрицательный при высоком pH; вполне естественно, что во втором случае создаются наиболее благоприятные условия для адсорбции положительного Cu-иона, что и наблюдается в наших опытах. В то же время найденный большой эффект возрастающих количеств $Al_2(SO_4)_3$ при одинаковых величинах pH, конечно, обусловлен увеличивающейся массой адсорбента — $Al(OH)_3$.

В дальнейшей наши опыты ставились на "цветущих" водах, т. е. водах с большим содержанием фитопланктона (синезеленые водоросли).

В этих опытах медный купорос вносился в количествах от 0.1 до 1.0 мг Cu в 1 л, сернокислый алюминий — от 60—180 мг на 1 л, — на следующие сутки после внесения $CuSO_4$. И в этом случае была установлена та же оптимальная зона активной реакции pH=7.0—8.0. Увеличение дозы $Al_2(SO_4)_3$ в пределах этой зоны привело к некоторому уменьшению остаточной меди; однако полного удаления 0.02—0.14 мг Cu в 1 л.

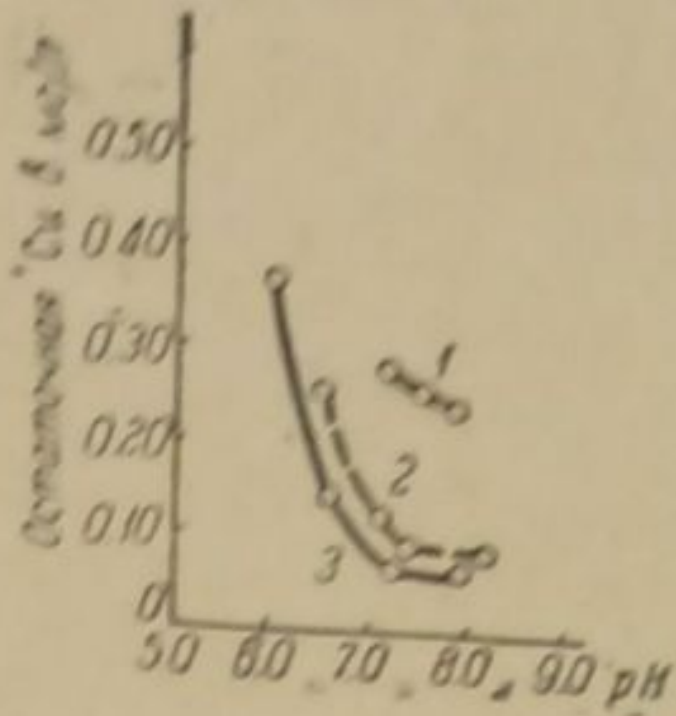


Рис. 3. Влияние pH на процесс удаления Cu при помощи $Al_2(SO_4)_3$.

Вода № 4 { щелочность = 1.6 мг-экв., цветность = 17°, Cu = 1.6 мг/л.
1 — Внесено $Al_2(SO_4)_3$ — 40 мг/л; 2 — то же, — 80 мг/л; 3 — то же, — 140 мг/л.

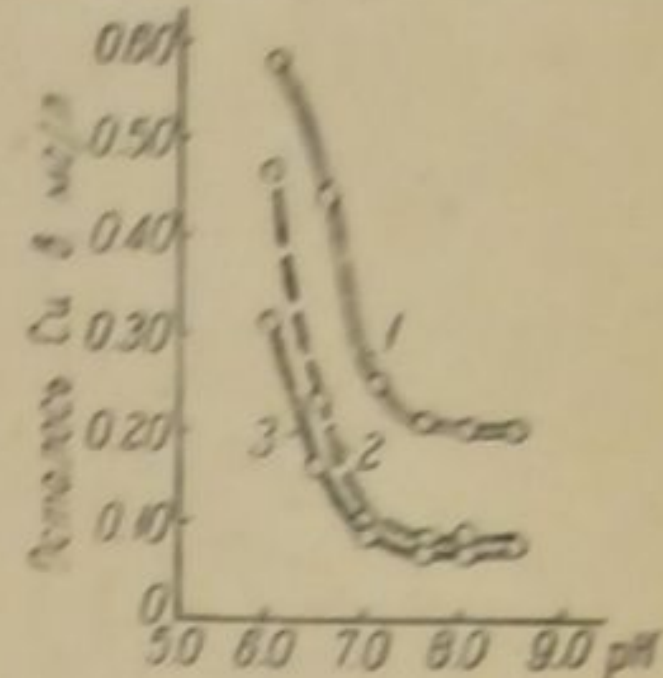


Рис. 4. Влияние pH на процесс удаления Cu при помощи $Al_2(SO_4)_3$.

Вода № 5 { щелочность = 2.2 мг-экв., цветность = 28°, Cu = 1.6 мг/л.
1 — Внесено $Al_2(SO_4)_3$ — 60 мг/л; 2 — то же, — 120 мг/л; 3 — то же, — 180 мг/л.

Вода №	Число колоний в 1 л	Цветность	pH	Щелочность
7	1 100 000	30°	7.90	2.90
8	5 000 000	27	8.00	2.81

В качестве вывода по всем опытам надо сказать следующее:

а) Внесенная в природную воду медь ($CuSO_4$) в количестве 0.1—1.0 мг Cu на 1 л при обработке воды сернокислым алюминием (в дозах, применяемых в практике) может быть удалена на 70—90%; количество остающейся меди равно от 0.02 до 0.14 мг.

б) Наиболее полное удаление Cu этим приемом достигается при pH около 7.0—7.5.

Здесь необходимо отметить, что наблюдавшееся полное удаление Cu в опытах Брокмана, повидимому, объясняется методическими приемами, которые применял последний: фильтрацией проб воды перед определением и применением менее чувствительного метода для определения Cu (с железисто-синеродистой солью).

Удаление меди при фильтрации

Песчаные фильтры представляли стеклянные цилиндры диаметром в 4 см, в нижнюю суженную часть которых вставлялась алюминиевая дырчатая пла-

стинка; на последнюю насыпался гравий слоем в 2.5 см и на него два слоя песка: верхний слой в 2.5 см с диаметром зерен в 0.25—0.50 мм и нижний слой в 3.0 см — с зернами в 0.5—1.0 мм. Для опытов применялась московская водопроводная вода (щелочность 2.0 мг-экв., рН=7.0). Скорость фильтрации поддерживалась около 3 л/час. Профильтрованная вода (10—12 л) собиралась и в ней определялась Cu . Полученные данные изображены на рис. 5.

Из этих опытов ясно следует, что Cu поглощается песчаным фильтром, причем:

а) „Защитное действие“ фильтра, выраженное в литрах воды, профильтрованной от начала опыта до обнаружения в фильтрате минимальных количеств Cu , ограничено определенным пределом и обратно пропорционально исходной концентрации Cu .

б) Концентрация Cu в фильтрате непрерывно нарастает, давая характерные кривые.

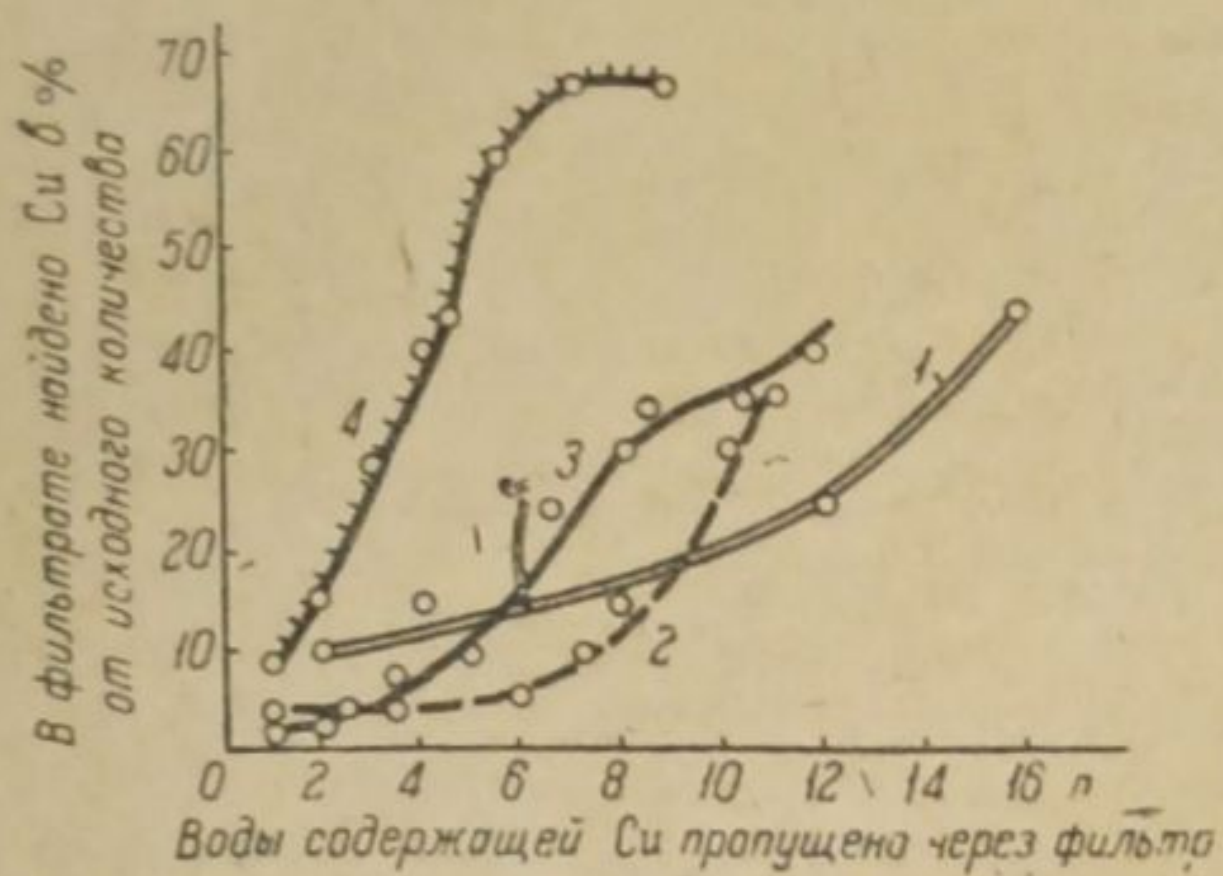


Рис. 5. Удаление Cu из воды при фильтрации через песок.

- 1 — начальное содержание $\text{Cu} = 0.2$ мг/л.
 2 — " " " " $\text{Cu} = 0.5$ мг/л.
 3 — " " " " $\text{Cu} = 1.0$ мг/л.
 4 — после регенерации; начальное содержание $\text{Cu} = 0.5$ мг/л.

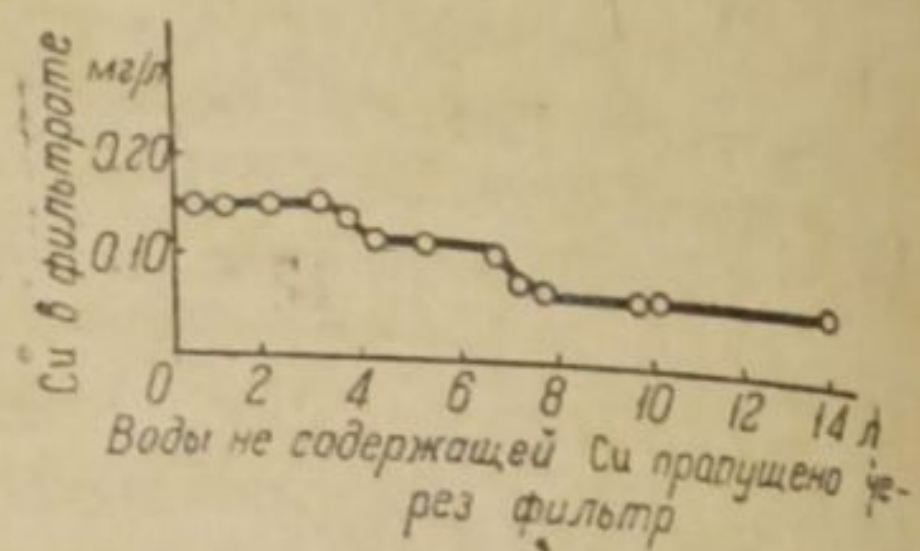


Рис. 6. Промывание фильтра, содержащего Cu .

Эти закономерности специфичны для сорбционного фильтрования, т. е. такого фильтрования, где протекают процессы адсорбции или обменной реакции истинно-растворенных веществ.⁶ Наличие неотмытых глинистых частиц на зернах песка в наших опытах, повидимому, и определяет течение данного процесса. В то же время эти наблюдения подтверждают высказанное выше соображение о том, что соли меди в природных водах дают растворимые соединения. Фильтрация коагулированной медь-содержащей воды через песчаный фильтр дала эффект, представляющий собой сумму обоих отдельных приемов.

Для выяснения способности песчаного фильтра отдавать поглощенную медь при фильтрации через него воды, содержащей Cu , были поставлены специальные опыты. Опыты ставились следующим образом:

1) Фильтр № 3а, после пропускания через него 12 л воды, содержащей 1 мг Cu /л, промывался сверху „безмедной“ водой при скорости 3 м/час; всего пропущено 14 л воды; результаты определения Cu в фильтрате изображены на рис. 6.

Из этих данных видим:

а) Промывание фильтра приводит к отдаче поглощенной Cu и, следовательно, к „загрязнению“ медью промывающей воды.

б) Если количество поглощенной фильтром Cu при пропускании 12 л воды, содержащей 1 мг Cu /л, составляло 9.5 мг, то при фильтрации 12 л „безмедной“ воды фильтр отдал всего 1.2 мг, т. е. 12%. Таким образом скорость отдачи меди фильтром значительно меньше скорости поглощения ее — это указывает на трудность регенерации фильтра.

Все вышеразобранные опыты по фильтрации медь-содержащих вод через песчаный фильтр, конечно, могут рассматриваться лишь как первые лабораторные изыскания, необходимые для постановки дальнейших опытов в полувальском масштабе.

* Бумажный фильтр также поглощает Cu .⁹

Опыты с различными взвесями

В качестве поглотителей Cu были также испробованы: глина, песок, мел, осадок после коагуляции из отстойников водопроводной станции (они вносились в количестве 100 мг на 1 л) и активированный уголь (в количестве 15 кг на 1 л). Наихудший эффект дал песок, мел поглотил 20%, глина — 40%, активированный уголь — 45% и осадок из отстойника 70%. Таким образом введение в воду указанных взвесей приводит к поглощению меди, однако полученный эффект меньше чем от $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Выводы

- 1) При внесении в природную воду малых количеств медного купороса (до 1 мг Cu на 1 л), в воде может накапливаться Cu в растворимой форме.
- 2) Удаление меди из воды возможно при обработке последней сернокислым алюминием; максимальный эффект — 70—90%. Выяснено влияние больших количеств сернокислого алюминия и значение активной реакции на процесс адсорбции Cu гидроокисью алюминия (оптимальное $\text{pH} = 7.0—7.5$).
- 3) Удаление меди также возможно и при фильтрации через песчаный фильтр, причем самый процесс характеризуется закономерностями, известными для сорбционного фильтрования (в отношении времени защитного действия фильтра, роли концентрации Cu); при промывании песчаный фильтр отдает Cu , причем скорость отдачи значительно меньше скорости поглощения.
- 4) Взвешенные вещества, как то: глина, песок, мел, активированный уголь, планктонные организмы, также поглощают некоторое количество меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Берзин. Работа фильтров при цветении воды и борьба с ним путем применения медного купороса. Водоснабжение и сан. техника, 7—8, 1936. — 2. М. Т. Голубева. Определение меди карбаматным методом. "Методы химического иссл. питьевых и сточн. вод". Изд. Санитарн. и-та им. Ф. Ф. Эрисмана. Москва, 1939. — 3. В. Т. Чуйко. Способ выделения следов меди из естественных вод. Ж. Пр. Х., 9, № 10, 1894 (1936). — 4. А. Кемпа (реф.). Journ. of the Society of Chem. Ind. (London), 26, 64 (1907). — 5. С. J. Вроскман. J. Amer. Water Works. Assoc., 26, № 4 (1934). — 6. С. А. Вознесенский. Физико-химические процессы очистки воды. М., 1934. — 7. J. Mellor. A comprehensive treatise in inorganic and theoretical Chemistry, vol. 3, 1923. — 8. С. Маттсон. Почвенные коллоиды. М., 1934. — 9. М. М. Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники. М., 1932. — 10. В. Гиллебранд и Г. Лендель. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., 1935.

Поступило в Редакцию
11 февраля 1939 г.

L'ÉLIMINATION DU CUIVRE DES EAUX NATURELLES

B. A. Scopincev et M. T. Golubeva

Quand on introduit dans l'eau naturelle de petites quantités de sulfate de cuivre, — jusqu'à 1 mg de Cu par litre (par exemple, dans la lutte avec la "floraison" des réservoirs d'eau ou près du débouchement d'eaux d'égout) — le cuivre peut s'accumuler dans l'eau en forme soluble.

L'élimination du cuivre de l'eau est possible en traitant l'eau par le sulfate d'aluminium, l'effet maximum atteignant 70—90%. Ces résultats sont obtenus pour des valeurs optimum de pH se montant à 7.0—7.5; l'abaissement de la valeur de pH [avec augmentation simultanée de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] donne des résultats moins satisfaisants.

L'enlèvement du cuivre est également possible dans le cas de filtrage à travers un filtre de sable, l'action protectrice du filtre étant limitée par un maximum déterminé; cette action est inversement proportionnelle à la concentration initiale de Cu . Au lavage du sable le filtre restitue le cuivre, la vitesse de restitution étant beaucoup moindre que la vitesse d'absorption. L'argile, le sable, la craie, le charbon actif absorbent aussi une certaine quantité de cuivre.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОСАЖДЕНИЕ ХРОМА ИЗ РАСТВОРОВ ХРОМОВОЙ КИСЛОТЫ

Н. Д. Бирюков и С. П. Макарьева

Центральная гальваностегическая лаборатория Электрохимета

1. Теоретические обоснования вопроса

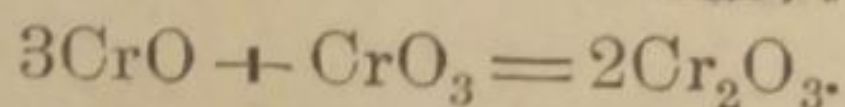
Несмотря на то, что в литературе уже имеются работы по изучению влияния температуры на процесс хромирования,¹ все же нет еще удовлетворительного объяснения влияния температуры на окислительно-восстановительные процессы при электролизе водных растворов хромовой кислоты.

Задачей настоящего исследования является попытка дать рациональное объяснение влиянию температуры на процесс хромирования.

В нашей работе,² опубликованной ранее, на основании тщательного изучения скоростей процессов восстановления и окисления при электролизе хромовой кислоты с добавкой серной кислоты, были получены результаты, позволившие развить теорию Е. Либрейха и высказать некоторые соображения о механизме восстановления CrO_3 до металла.

При электролитическом осаждении хрома из водных растворов хромовой кислоты с добавкой H_2SO_4 на катоде, в основном, идут три процесса: выделение водорода, восстановление CrO_3 до Cr_2O_3 и осаждение металлического хрома. Восстановление CrO_3 до металла в качестве промежуточной стадии проходит стадию образования закиси хрома или закисного иона Cr^+ . Объяснение того, каким образом возможно образование и существование в околокатодном слое закиси хрома в присутствии сильного окислителя — смеси хромовой и серной кислот, — и является в то же время теорией механизма осаждения хрома.

Процесс осаждения хрома и восстановления CrO_3 до металла через стадии $\text{Cr}_{(6)} \rightarrow \text{Cr}_{(3)} \rightarrow \text{Cr}_{(2)} \rightarrow$ металл, представляется, в основном, в следующем виде. На катоде или у поверхности катода в непосредственно прилегающем к нему внутреннем слое раствора совершаются процессы двух родов: с одной стороны, на катоде протекают чисто электрохимические процессы — разряд ионов водорода, восстановление атомарным водородом CrO_3 до Cr_2O_3 , далее до CrO и до металла, с другой стороны, вследствие присутствия в электролите сильной кислоты H_2SO_4 , около самой поверхности катода совершаются чисто химические реакции: переход нерастворимых окиси и закиси хрома в растворимые соединения с образованием сернокислого хрома или смеси хромово-сернокислого хрома. При этом часть закиси хрома, восстановленной током на катоде, окисляется обратно электролитом до окиси, а сама хромовая кислота восстанавливается до окиси химически, а не электрохимически по уравнению:



Окись хрома, образовавшаяся в результате этой реакции, частично восстанавливается обратно до закиси атомарным водородом.

Согласно этой схеме, за исключением первого момента соприкосновения с катодом, хромовая кислота восстанавливается при осаждении металла не электрохимически, а чисто химически. В этой стадии хромовая кислота не соприка-

сается непосредственно с поверхностью катода. Реакции по существу представляются сложнее и более подробно описаны в цитированных статьях.²

Таким образом, скорость выделения металлического хрома определяется скоростями двух процессов: скоростью электрохимического восстановления CrO до CrO и скоростью обратного химического восстановления CrO_3 хромовой кислотой.

Обозначим скорость электрохимического восстановления окиси в закись через red , скорость обратного химического окисления $\text{Cr}_{(2)} \rightarrow \text{Cr}_{(3)}$ через ox , а скорость осаждения хрома через met .^{*} Можно считать, что в каждый момент времени скорости процессов red , ox и met пропорциональны количеству получающихся продуктов и могут быть выражены через процент выхода по току всех процессов:

red — общее восстановление,
 ox — накопление $\text{Cr}_{(3)}$ в электролите,
 met — осаждение металла.

Если на катоде шли процессы образования закиси хрома со скоростью red , то все это количество закиси было израсходовано на два процесса: частично на обратное окисление закиси до окиси в количестве ox , а частично на осаждение хрома в количестве met . Следовательно, $red = met + ox$, откуда $\frac{red}{ox} - 1 = \frac{met}{ox}$.

Величина отношения $\frac{red}{ox} = C$ является весьма характерной величиной. Если C больше единицы и $red > ox$, то осаждение хрома возможно. Это означает, что электрохимически может быть восстановлено больше CrO , чем может быть ее окислено обратно химически.

Скорость обратного окисления закиси CrO в Cr_2O_3 может характеризоваться количеством трехвалентного хрома, накапливающегося в растворе.

Следовательно, скорость окисления ox можно выразить через процент выхода по току трехвалентного хрома, который обозначим через $\text{Cr}_{(3)}$, $ox = \% \text{Cr}_{(3)}$, $met = \% \text{Cr}$.

$$\text{Итак, } red = \% \text{Cr} + \% \text{Cr}_{(3)} \text{ или } \frac{red}{\% \text{Cr}_{(3)}} - 1 = \frac{\% \text{Cr}}{\% \text{Cr}_{(3)}}; \frac{red}{\% \text{Cr}_{(3)}} = C.$$

Независимыми переменными, определяющими общее течение процесса и осаждение хрома, являются: скорость электрохимического восстановления $\text{Cr}_{(3)}$ до закиси и скорость обратного химического окисления. Осаждение металлического хрома является функцией этих величин, вполне им подчинено и получается только в случае положительной разницы скоростей red и $ox = \% \text{Cr}_{(3)}$.

Так как, однако, практически нельзя измерить истинное значение red , а из опыта могут быть определены только $\text{Cr}_{(3)}$ и $met = \% \text{Cr}$, то за основу характеристики окислительно-восстановительных процессов, структуры осадка хрома и оценки ряда его свойств — проще взять величину $\frac{\% \text{Cr}}{\% \text{Cr}_{(3)}}$ (а не $\frac{red}{\% \text{Cr}_{(3)}} - 1$) или обратную ей $\frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$, которую обозначим через K . Величина K показывает соотношение скоростей двух процессов: накопления $\text{Cr}_{(3)}$, эквивалентного скорости обратного химического окисления закиси в окись, и скорости электрохимического восстановления металлического хрома. В настоящем исследовании даны результаты, показывающие тесную связь между структурой хрома и величиной K .

^{*} Обозначения скоростей процессов — восстановления через „ red “, окисления через „ ox “ и выделения металлического хрома через „ met “ — являются сокращениями слов „ $reduction$ “, „ $oxydation$ “ и „ $metal$ “. В цитированных выше работах скорости процессов восстановления и окисления обозначены буквами „ R “ и „ O “.

Как влияет повышение температуры на величину K и структуру осадков хрома? Принимая за основу полученные нами выводы, можно ответить следующим образом: повышение температуры хромирования должно дать следующий эффект: падение перенапряжения водорода увеличит процент выхода по току водорода и, следовательно, понизит процент выхода по току общего восстановления, равного $\% \text{Cr}_{(3)} + \% \text{Cr}$.

Одновременно с уменьшением *red* повышение температуры ускорит химический процесс обратного окисления CrO в окись, следовательно, скорость накопления $\text{Cr}_{(3)}$ возрастет по отношению к скорости осаждения хрома Cr . Значит, величина $K = \frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$ возрастет.

Из практики известно, что для каждой плотности тока существует определенная температура, выше которой получаются блестящие осадки, а ниже — матовые осадки. Можно предполагать, что этому переходу матовых осадков в блестящие должно отвечать резкое изменение величины K . Так как с повышением температуры K должно возрастать, то можно было бы ожидать появления изгиба кривой K , как функции температуры, при температуре изменения структуры осадка.

Ниже даются результаты исследования влияния температуры на изменение K и внешнего вида осадков хрома.

2. Методика исследования

В приборе, описанном в опубликованных сообщениях,² была проведена серия опытов с большой точностью. Анодами служили две платиновые пластинки размером 5×45 мм, катоды размером 10 см^2 готовились из хромированной медной ленты. Плотность тока составляла 15 А/дм^2 . Время хромирования — 60 мин. Осадки хрома снимались при увеличении $\times 570$, и по микрофотографиям определялась статистически средняя величина зерна хрома. При подсчете были сделаны допущения, что одно светлое или темное пятнышко на фотографии является зерном хрома и что видимая в микроскоп картина отвечает истинному распределению величин зерен и не осложняется оптическими явлениями. Кроме того, была введена еще характеристика „шероховатости“ поверхности.

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры на окислительно-восстановительные процессы при осаждении хрома

№ опыта	t°	Расход тока на выделение газов		За вычетом тока на выделение газов остается на		Выход по току металлического хрома (в %)	Расход тока на $\text{Cr}_{(3)}$ (в %)	Расход тока на $\text{Cr}_{(3)}$ по определению объемного анализа	Катодный % выхода $\text{Cr}_{(3)}$ (опред. объем. анализ. + анод. окисл. %)	Разница (в %)	Потенц. катода мВ E_h	$K = \frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$	Средняя величина зерна хрома (в μ)
		O_2 (в %)	H_2 (в %)	окисление (в %)	восстановление (в %)								
1	0	98.3	49.1	1.7	50.9	31.7	19.2	19.1	20.8	+2.6	-990	60.1	1.7
2	7	97.9	42.2	2.1	57.8	34.5	23.3	21.8	23.9	+0.6	965	67.5	1.8
3	10	97.5	40.2	2.5	59.8	36.0	23.8	20.4	22.9	-0.9	966	66.1	1.4
4	13	97.4	38.8	2.6	61.2	36.2	25.0	20.4	23.0	-2.0	987	69.1	2.0
5	17	97.3	38.3	2.7	61.7	35.8	25.9	21.1	23.8	-2.1	919	72.3	2.5
6	20	97.2	39.3	2.8	60.7	34.8	25.9	23.1	25.9	0.0	915	74.4	2.5
7	23	96.7	40.8	3.3	59.2	33.5	25.7	22.8	26.1	+0.4	924	76.7	2.6
8	26	96.2	43.8	3.8	56.2	31.5	24.7	23.6	27.4	+2.7	981	78.4	2.9
9	29.5	95.9	51.2	4.1	48.8	26.2	22.6	20.4	24.5	+1.9	890	86.2	6.9
10	33.0	96.3	59.1	3.7	40.9	20.2	20.7	16.6	20.3	-0.4	894	102.4	6.2
11	36.5	97.4	64.0	2.6	36.0	16.5	19.5	14.3	16.9	+2.6	898	118.2	6.6
12	40	98.1	67.3	1.9	32.7	13.9	16.9	13.2	15.1	-1.8	872	121.7	5.7
13	45	98.2	70.4	1.8	29.6	14.1	15.5	15.7	17.5	+2.0	935	110.0	8.8
14	50	98.2	72.3	1.8	27.7	12.6	15.1	14.3	16.1	+1.0	865	119.8	2.8
15	60	98.3	77.4	1.7	22.6	10.1	12.5	11.8	13.5	+1.0	871	123.7	

За шероховатость было принято среднее расстояние между гребнями или впадинами в поверхности осадка. На рис. 1 показан схематически разрез осадка, состоящего из очень мелких зерен в 0.5μ , в то время как средняя шероховатость составляет 10μ . Подсчет производился многократно, и в табл. 1 дано среднее из 48 подсчетов. Табл. 1 содержит данные процентов выходов по току, а также катодного потенциала, величины K и средних размеров зерен.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 даны кривые процентов выходов по току: металла, трехвалентного хрома, водорода, кислорода и окисления. Общее восстановление определяется вычитанием из 100% процента расхода тока на выделение водорода ($100\% - \text{H}_2$).

Разность хода кривых общего восстановления (*red*) и металлического хрома (Cr) равна проценту расхода тока на образование $\text{Cr}_{(3)}$, которое характеризует скорость обратного окисления закиси хрома в Cr_2O_3 и обозначалось ранее через *ox*. На всех кривых обращает на себя внимание максимум, лежащий около $13-15^\circ$. Объяснить падение выходов хрома при более низких температурах — до 13° — пока не представляется возможным. Падение выходов при температурах выше 13° вызывается, как высказано было ранее, двумя обстоятельствами: увеличением скорости выделения водорода и скорости окисления $\text{CrO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$. Увеличение скорости выделения H_2

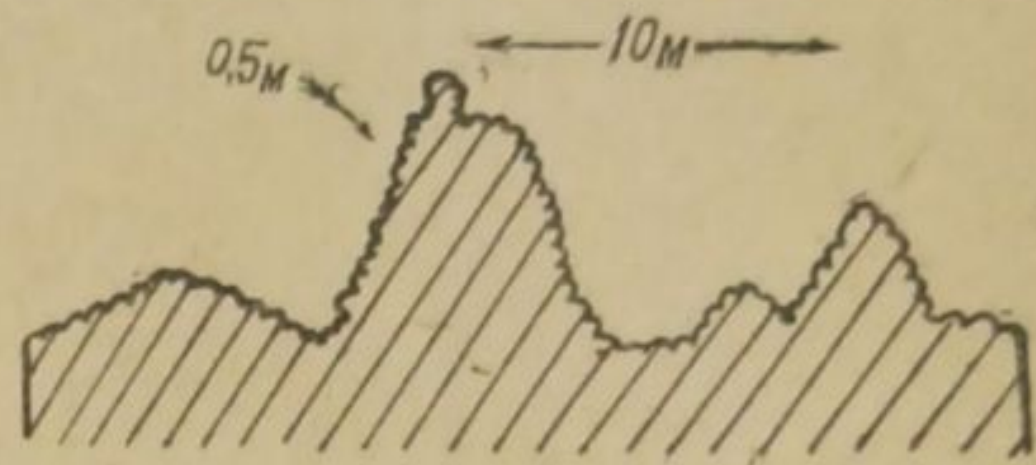


Рис. 1. Вид осадка хрома после его разреза.

связано с падением перенапряжения водорода на хrome при высокой температуре. Падение выхода $\text{Cr}_{(3)}$ значительно менее понижения выхода металла. Кривые выходов хрома и $\text{Cr}_{(3)}$ пересекаются, что является весьма характерным.

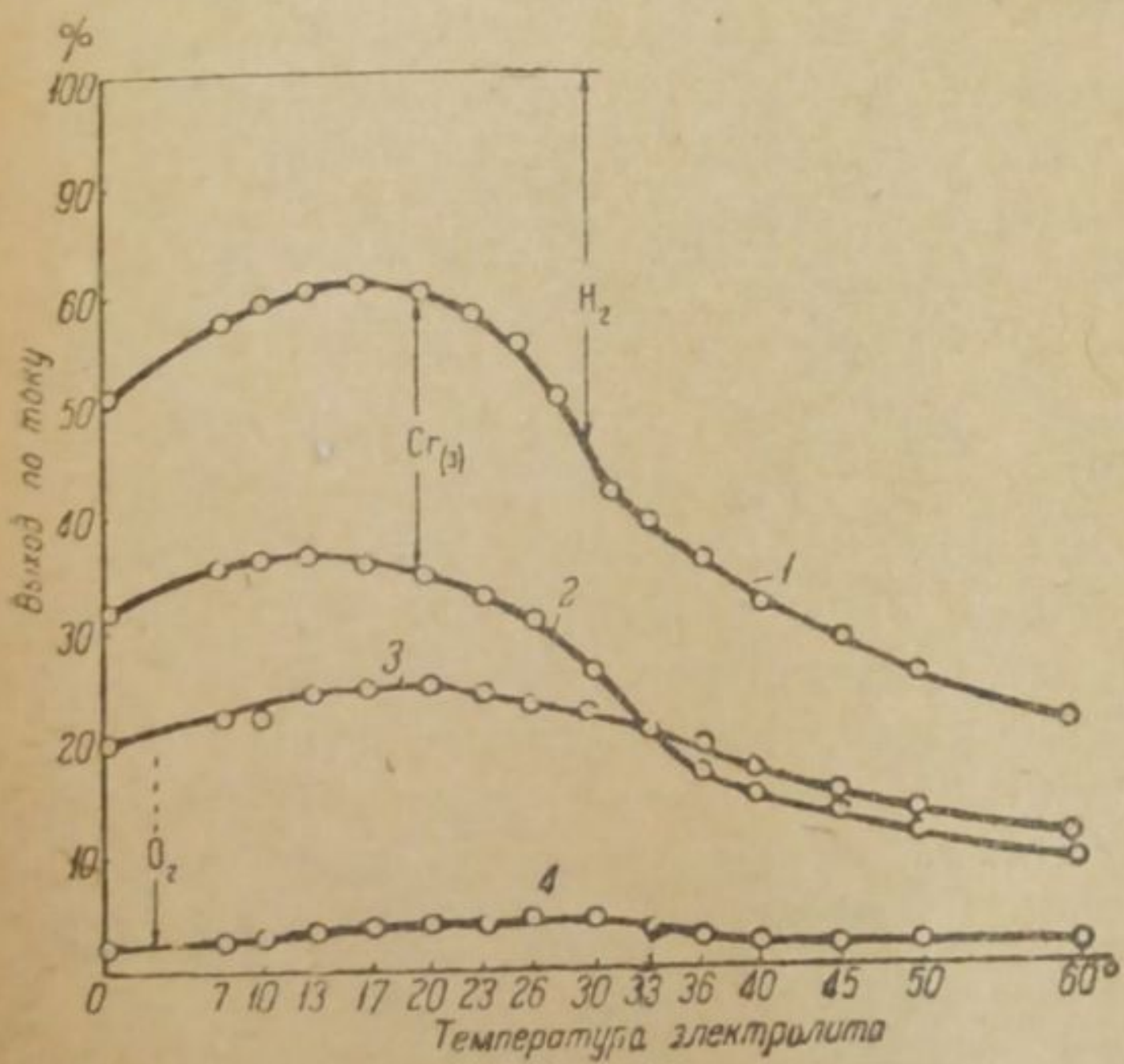


Рис. 2. Зависимость окислительно-восстановительных процессов и выходов хрома от температуры электролита.

Раствор: 300 г CrO_3 и $3 \text{ г H}_2\text{SO}_4$ на л. Плотность тока 15 A/дм^2 . Катод: площадь 10 см^2 , хромированная медь. Два анода платиновые, площадь $2 \times 4.5-9.0 \text{ см}^2$ (с обеих сторон).

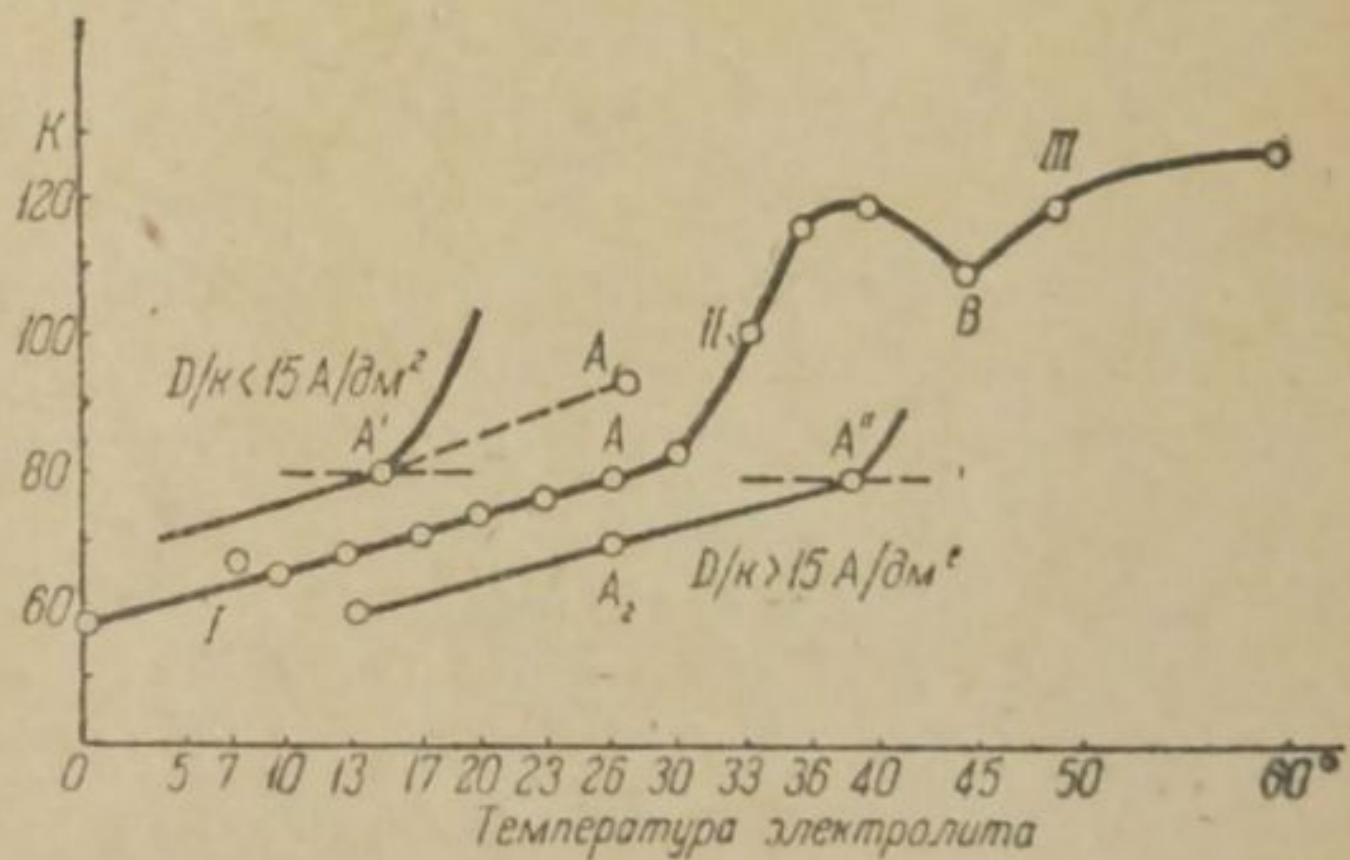


Рис. 3. Изменение величины отношения $\frac{\text{Cr}_{(3)} \cdot 100}{\text{Cr}} = K$.

Величина $K = \frac{\text{Cr}_{(3)}}{\text{Cr}} \cdot 100$ дана на рис. 3. Кривая имеет три участка: I участок до точки излома при 30° , II участок подъема после излома и III участок после излома при 45° . Несмотря на то, что в интервале температур $0-30^\circ$ имеется максимум выходов $\text{Cr}_{(3)}$ и Cr , отношение скоростей этих процессов имеет максимум выходов $\text{Cr}_{(3)}$ и Cr , отношение скоростей этих процессов изменяется по прямой, что не случайно. Если проследить изменение средней величины зерна и внешний вид осадков, то как раз точно при температуре 30°

намечается резкое изменение: зерно хрома возрастает с 2.9μ (26°) до 6.9μ (29.5°), и это ясно подтверждается микрофотографиями (рис. 5—14).

На рис. 4 вверху дана кривая среднего размера зерен хрома в μ . При температуре в 30° наблюдаются переход матового осадка в блестящий и увеличение средних размеров зерен хрома.

Проследим изменение осадков хрома по некоторым микрофотографиям: на рис. 5 дан осадок, полученный при 7° . На ряду с мелкими кристаллитами видны агрегаты кристаллитов в виде крупных полукруглых шишечек, напоминающих горошины, каждая из которых состоит из нескольких зерен. В разрезе они выглядели бы, как показано на рис. 15а слева (а). Эти „горошины“ названы „сложными“, так как они составлены из более мелких кристаллитов. Выше температуры 30° они никогда не встречаются, но само зерно выглядит в виде

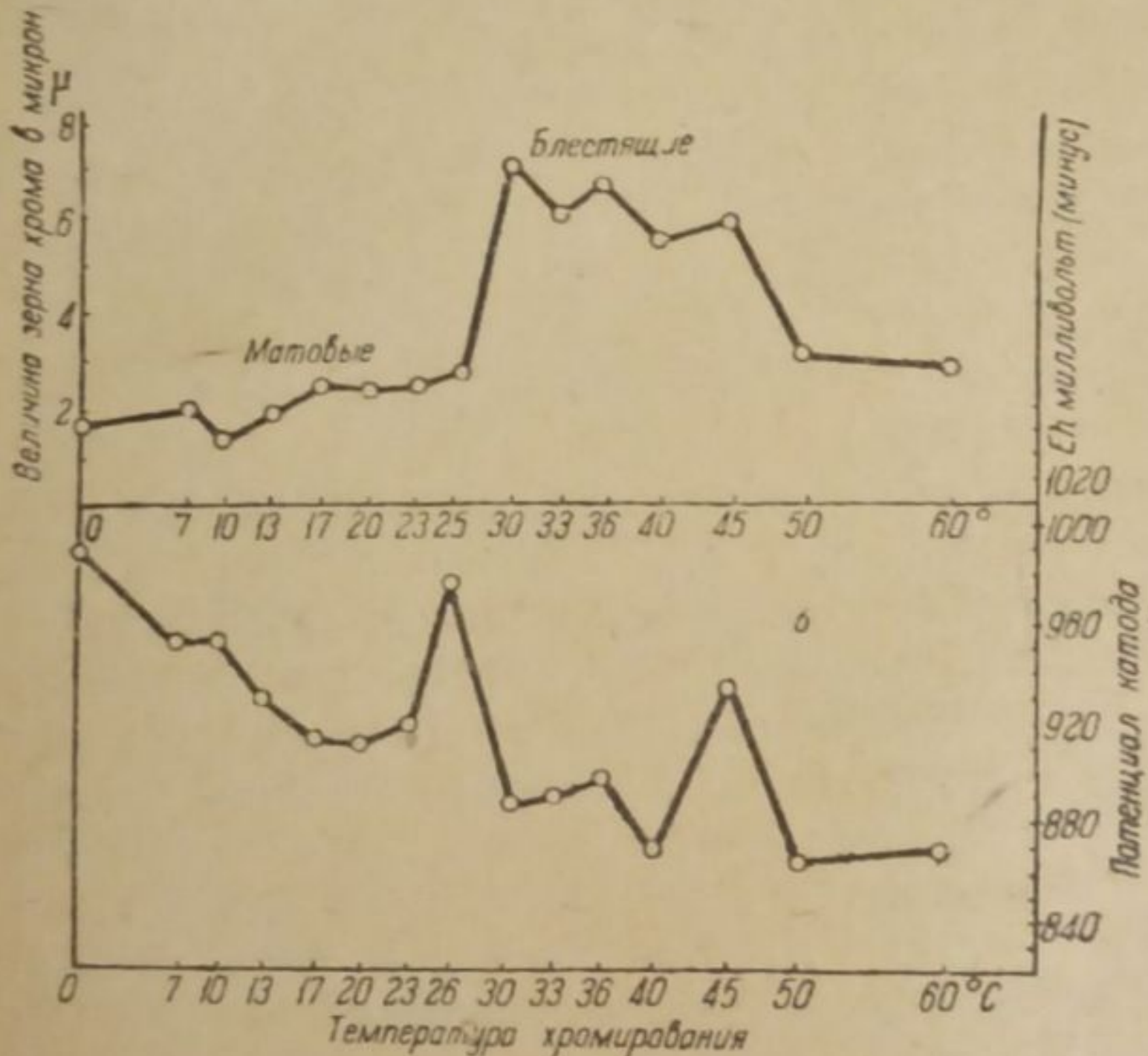


Рис. 4. Средний размер зерен хрома и катодный потенциал в зависимости от температуры хромирования.

а — величина зерен хрома в μ ; б потенциал катода (Ен)

уже цельной горошины и является „простым“ (рис. 15б). Осадки хрома от 7 до 26° почти не меняются по внешнему виду, только агрегаты кристаллитов уже не встречаются ближе к температуре 30° . При 26° намечается сильное увеличение шероховатости осадка, хотя зерна хрома еще не увеличиваются. При 30° картина необычайно резко изменяется. Каждое зернышко хрома ясно отграничено от соседних зерен, и на фотографии прекрасно видны границы их соприкосновения. При температуре 33° все зерна ясно оформлены. При 36.5 и 40° эти зерна становятся все более плоскими. Новое резкое изменение наступает при температуре 45° . Крупные зерна, выделяющиеся над поверхностью, встречаются редко, основной осадок хрома выглядит совершенно плоским. При температуре 50° осадок выглядит

как бы „растравленным“, очевидно скорость кристаллизации слишком мала. Наконец, при 60° осадок хрома снова напоминает осадки хрома, полученные при 13 — 26° . Если разрезать все осадки хрома и наблюдать их при увеличении сбоку, то можно было бы представить эти осадки в виде следующих трех типов, соответственно трем участкам кривой К (рис. 16).

Температура 0 — 26° дает серо-матовые осадки хрома, 30 — 40° блестящие, 45 — 50° — зеркально блестящие, не требующие полировки. Выше 50° снова получаются осадки не блестящие, которые обычно в практике называются „молочными“.

По исследованиям В. И. Архарова⁵ при 20° у серо-матовых осадков Cr наблюдается ось текстуры [100], при 50 и 80° у блестящих осадков ось текстуры уже другая, а именно — [111]. Возможно, что при 30° (при наших условиях опытов) начинается этот переход одной ориентации кристаллитов в другую.

Шероховатость осадков так же резко меняется при температуре 30° , как видно на рис. 17, где нанесены две кривые: сплошная линия дает шероховатость, т. е. неправильность строения поверхности, выраженную в μ , а пунктирная линия показывает изменение диаметра круглых шишечек. Но до 10° шишечки сложные, а начиная с 30° такими шишечками являются уже отдельные кристаллиты хрома.



Рис. 5. $t = 7^\circ$, $\times 570$.

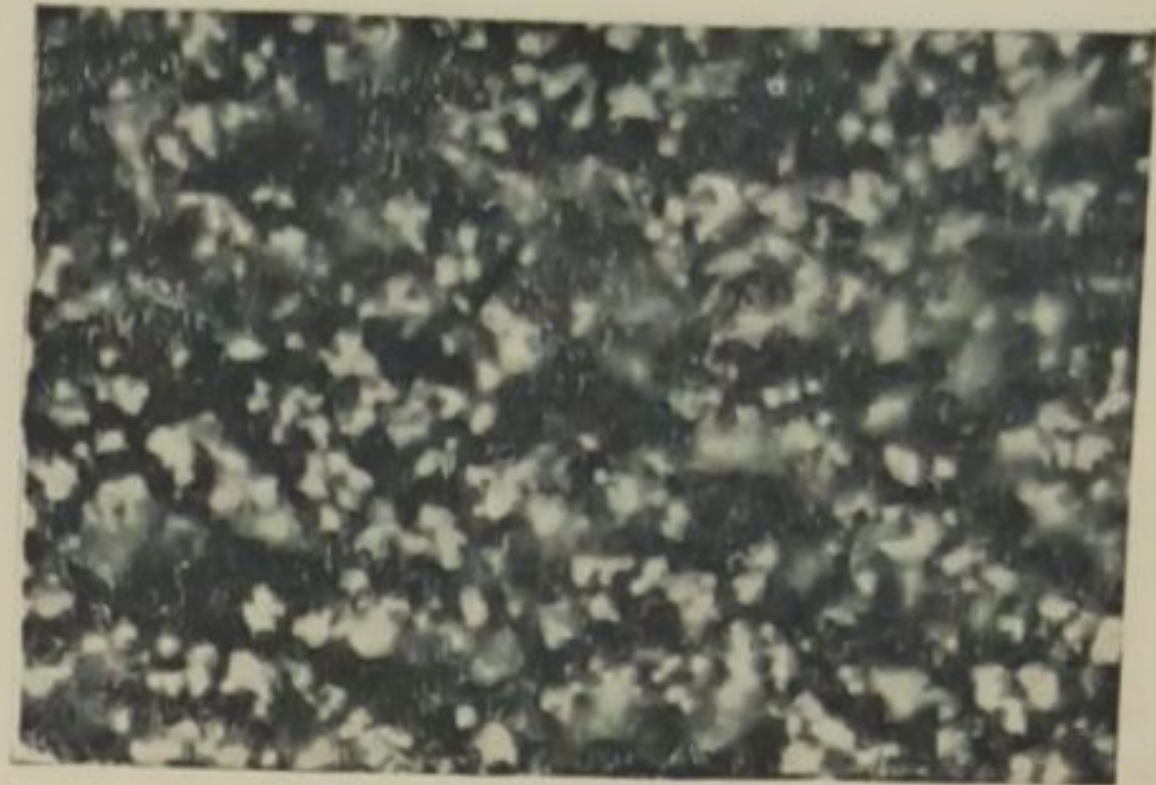


Рис. 8. $t = 30^\circ$, $\times 570$.

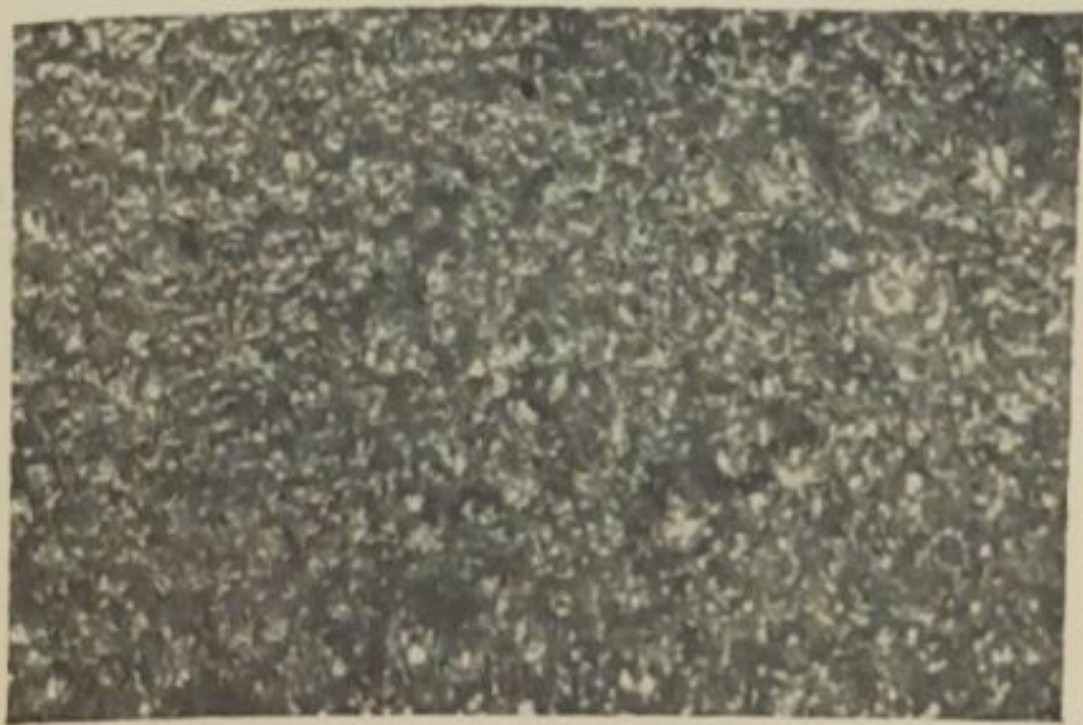


Рис. 6. $t = 17^\circ$, $\times 570$.

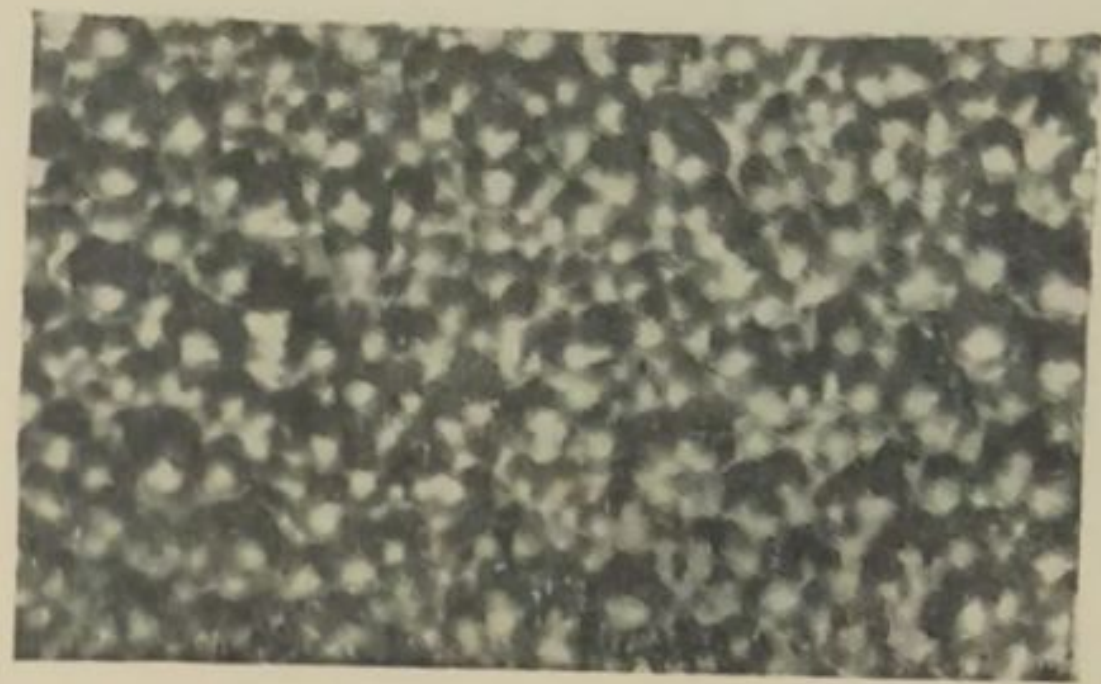


Рис. 9. $t = 33^\circ$, $\times 570$.



Рис. 7. $t = 26^\circ$, $\times 570$.

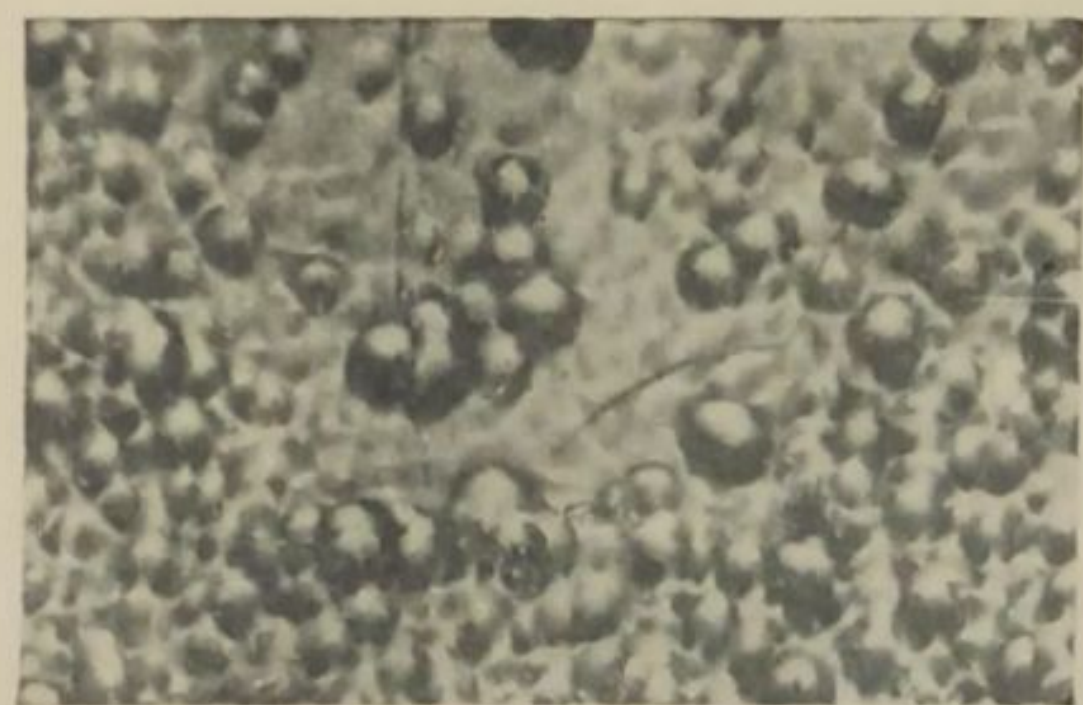


Рис. 10. $t = 36^\circ$, $\times 570$.

Микрофотографии осадков хрома.



Рис. 11. $t = 40^\circ$, $\times 570$.

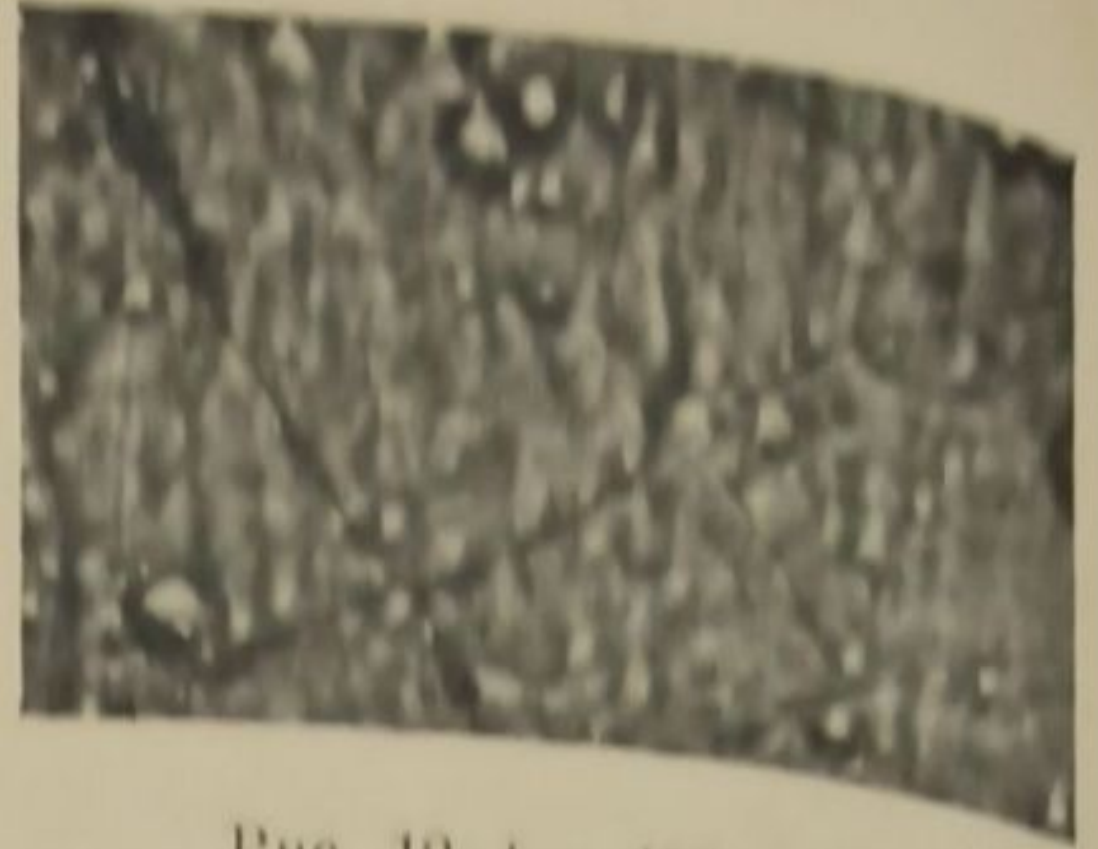


Рис. 12. $t = 45^\circ$, $\times 570$.

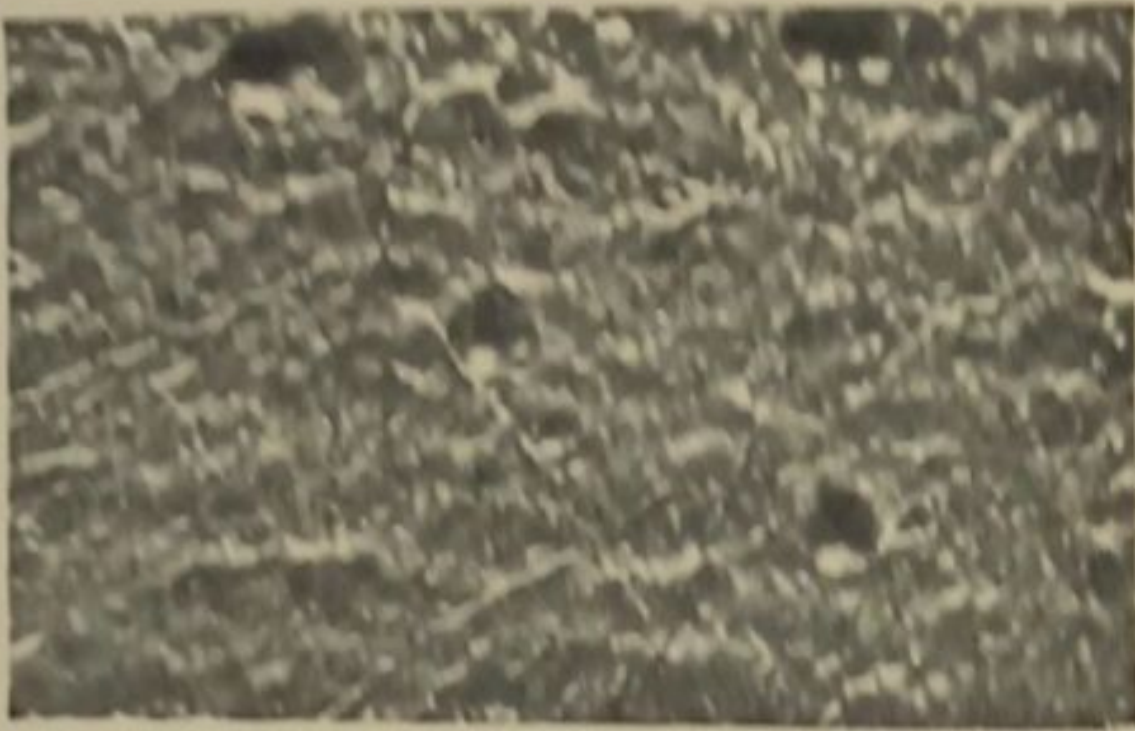


Рис. 13. $t = 50^\circ$, $\times 570$.



Рис. 14. $t = 60^\circ$, $\times 570$.

л
н
с
о
п
и
е
т
в
в
р
з
л
у
ч
т
т
в
д
н
р
з
в
м

Если обратить внимание на внешний вид осадков хрома при критической температуре в 30° для данной плотности тока, то на пластинке видно, что по углам, внизу и вдоль вертикального края имеется полоска матового серого осадка хрома, очень мелкозернистого, напоминающего осадки до температуры 30° . Этот "загар" хрома на углах по своим свойствам как бы отстает в фазе своего развития и как бы находится в условиях получения не при 30° , а при более низкой температуре (рис. 18).

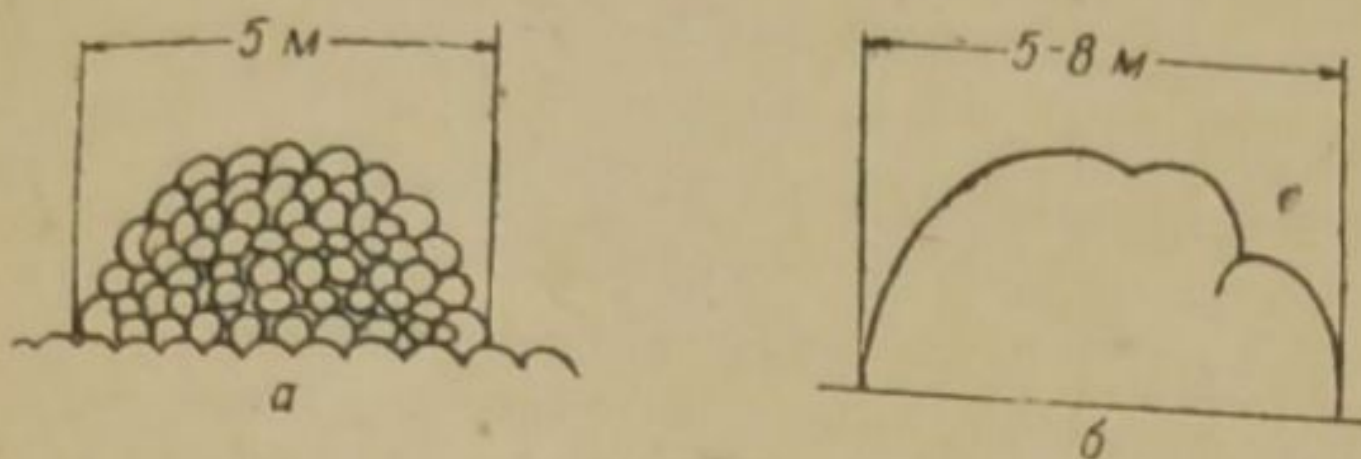


Рис. 15. Вид сложных (а) и простых (б) шишечек в разрезе.

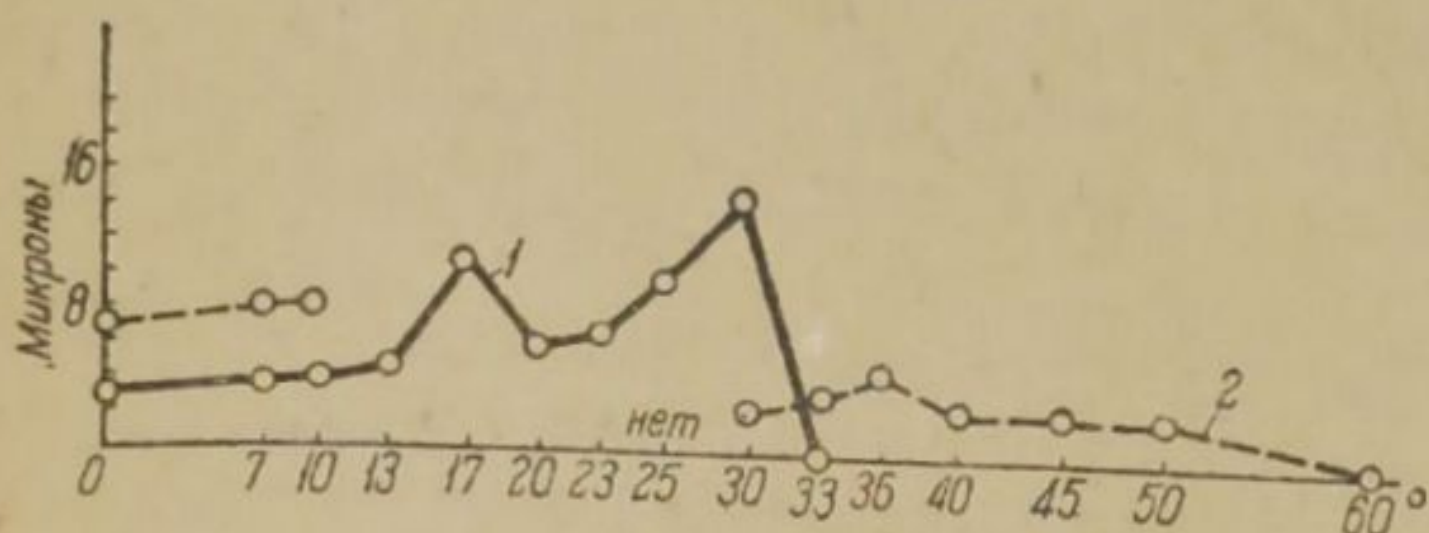


Рис. 17. Шероховатость поверхности хрома.

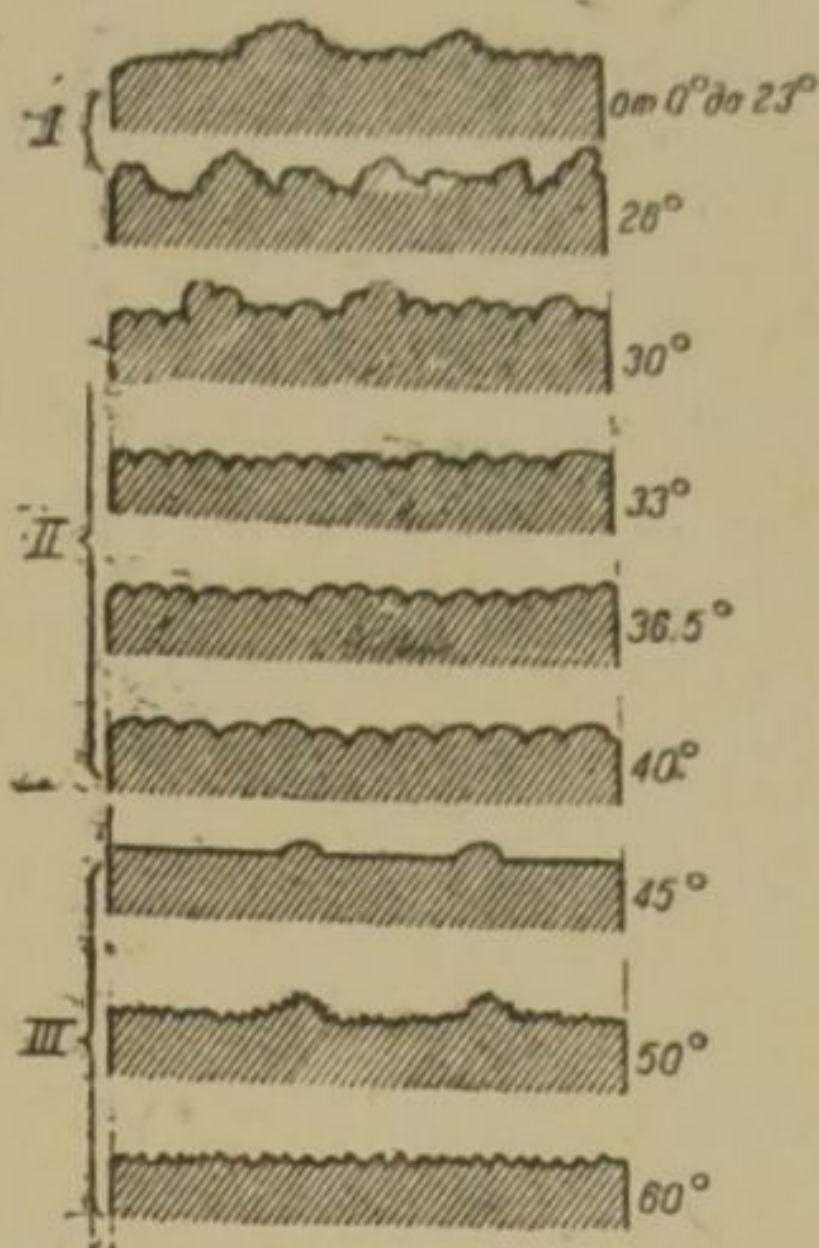


Рис. 16. Схематический вид в разрезе осадков хрома трех типов, соответственно трем участкам кривой рис. 3.

Объяснение этого совершенно обычного и широко распространенного явления можно дать, если проанализировать вопрос о влиянии плотности тока на изменение величины K , показывающей изменение скоростей двух процессов — электрохимического восстановления $\text{Cr}_{(3)} \rightarrow \text{Cr}_{(2)}$ и процесса химического окисления CrO в окись. Обратимся к рис. 3 и возьмем условия хромирования при 15 А/дм^2 при 26° , т. е. точку А, которая лежит на границе матовых и блестящих осадков. Можно задаться вопросом, как изменится величина K , если при 26° хромирование вести не при 15 А/дм^2 , а при большей плотности тока, напр. в 30 А/дм^2 . Скорость окисления $\text{Cr}_{(2)} \rightarrow \text{Cr}_{(3)}$, т. е. скорость образования $\text{Cr}_{(3)}$, зависит только от условий среды — в частности, от температуры электролита-окислителя. При повышении D_e и постоянной температуре и составе раствора величина $\% \text{ Cr}_{(3)}$ не уменьшится сильно. Зато при повышении D_e до 30 А/дм^2 возрастает процент выхода по току металла, т. е. скорость кристаллизации хрома. Очевидно, что величина K с увеличением D_e должна будет уменьшиться и соответствующая ей на кривой точка A_2 будет расположена ниже, чем А. Если сопоставить это нижнее положение точки A_2 с кривой I, II, III, то ясно, что в точке A_2 структура осадка будет соответствовать приблизительно точке кривой при 13° и 15 А/дм^2 . Если бы построить теперь новую кривую значений K для 30 А/дм^2 , то она была бы расположена немного ниже кривой для 15 А/дм^2 и шла бы параллельно кривой I, II, III.

Повидимому, для того чтобы при 30 А/дм^2 получился блестящий осадок, надо условия хромирования изменить так, чтобы при 30 А/дм^2 значение K было равно значению K в точке А. Для этого надо искать точку значений K для 30 А/дм^2 , равную точке А и, очевидно, лежащую правее точки А, — таким образом приходим к выводу, что точка А" и является искомой точкой условий хромирования для получения блестящего хрома при более высокой D_e . Новой

точке A'' соответствует и более высокая температура 38° . Следовательно, на основании этих соображений понятным становится факт, что с повышением D_e необходимо повышать и температуру раствора. Совершенно аналогичным образом можно рассуждать и для случая, когда надо вести хромирование при 15 A/дм^2 , а при более низкой плотности тока, напр. при 7.5 A/дм^2 . В этом случае все рассуждения придется вести в обратном порядке: 1) с понижением D_e величина K возрастает, так как уменьшится выход хрома $K = \frac{\% \text{ Cr}_{(2)} \cdot 100}{\% \text{ Cr}}$; 2) для того, чтобы величина K не изменилась при уменьшении D_e , надо соответствовать условиям точки A , так как кривая значений K при низкой D_e (7.5 A/дм^2) будет лежать выше нашей кривой при 15 A/дм^2 . Таким образом точка A' при 15° соответствует точке A . Следовательно, для сохранения качества осадков хрома надо понижать температуру хромирования.



Рис. 18. Внешний вид пластины, хромированной при 29.5° .

Точка A кривых I, II является критической точкой хромирования, она является нижним пределом условий хромирования. Изучение положения точки A весьма важно для понимания механизма осаждения хрома. Другой важной точкой, определяющей условия хромирования, является положение точки B (рис. 3). В зависимости от требований, предъявляемых к качеству осадка, точка B , выше которой получают зеркальные осадки, может также служить нижним пределом условий D_e и температуры хромирования.

С этой точки зрения становится более понятной и обоснованной хорошо известная и очень важная диаграмма рабочих плотностей тока, дающих блестящие осадки, в статье Хэрринга и Барроуса.³ Каждая точка кривых этой диаграммы дает, собственно говоря, положение критических точек A и B тех крайних пределов D_e и температуры, внутри границ которых можно получить блестящие осадки хрома.

На рис. 4 приведена кривая катодного потенциала. В опубликованной ранее работе Н. Д. Бирюкова⁴ показано, что потенциал катода, как функция температуры хромирования, зависит не столько от изменения величины зерна хрома, сколько от скорости обратного химического окисления закиси хрома в окись. Если сравнить кривые катодного потенциала, величины зерна и значений K , то видно следующее: с повышением температуры катодный потенциал становится все менее отрицательным, что обусловлено отчасти падением перенапряжения водорода. Катодный потенциал дает резкое падение как раз при 30° , т. е. в точке излома кривой K , когда наблюдается возрастание величины зерна с 2.2μ до 6.9μ . При увеличении блеска и при понижении шероховатости поверхности катодный потенциал должен был бы возрасти, а не понизиться, как это имеет место. Повидимому, отдельные максимумы на кривой катодного потенциала связаны не с изменением средних величин зерен, а с изменением скоростей химических процессов, которые приводят к изменению концентрации $\text{Cr}_{(2)}$ и $\text{Cr}_{(3)}$ в околочатодном слое.

Определение величины K и изучение ее изменений являются достаточным физико-химическим методом обоснования теории и практики хромирования. Роль температуры, плотности тока, перемешивания электролита и, что в особенности важно, роль анионов слабых и сильных кислот, растворимость водорода в хrome могут быть изучены и обоснованы с точки зрения высказанных соображений о значении электрохимических и химических процессов при осаждении хрома.

Выводы

1. На основании ряда соображений, являющихся дальнейшим развитием теории хромирования Е. Либрейха, высказано предположение, что при катод-

ном восстановлении хромовой кислоты до металла играет большую роль соотношение скоростей двух процессов: скорости процесса чисто электрохимического восстановления CrO_3 до CrO атомарным водородом и скорости процесса обратного химического окисления раствором в околокатодном слое. Отношение скоростей этих процессов выражено количественно через отношение процентов выхода по току $\frac{\% \text{Cr}_{(3)} \cdot 100}{\% \text{Cr}} = K$.

2. Изучено изменение величины K как функции температуры хромирования, причем найдено следующее:

а) с увеличением температуры хромирования K возрастает.

Кривая значений K дает две точки излома А и В, являющиеся характерными для данной плотности тока.

б) Точке излома А соответствует резкое изменение внешнего вида и размеров кристаллитов осадка хрома. До точки А, лежащей при 30° , осадки сероматовые и величина зерна $\sim 2.2 \mu$; выше этой точки осадки блестящие и размеры зерна хрома 6.9μ .

в) В точке В блестящий хром превращается в зеркальный.

3. На основе анализа значений K дано обоснование рабочей диаграммы Херринга и Барроуса и получен ряд теоретических выводов, касающихся механизма осаждения хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Sargent. Tr. Amer. El. Soc., 37, 479 (1920); E. Liebreich. Z. f. El., 27, 95, 452 (1921); R. Schneidewind. Tr. Amer. El. Soc., 53, 449, 457 (1928). — 2. Н. Д. Бирюков, С. П. Макарьева, А. А. Тимохин. Вестн. металлопром., №№ 4, 5, 8, 9, 11 (1934); Korros. u. Metallschutz, №№ 8, 9, 12 (1935). — 3. Haring a. Barrows. Res. Pap. Bur. Stand. № 346. — 4. N. D. Birjukow. Korros. u. Metallschutz, № 7, 165 (1936). — 5. В. И. Архаров. Ж. Техн. Физ., VI, вып. 10, 1777 (1936).

Поступило в Редакцию
29 января 1939 г.

L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA PRÉCIPITATION DU CHROME DES SOLUTIONS D'ACIDE CHROMIQUE

N. D. Birjukov et S. P. Makarjeva

En se basant sur des données expérimentales les auteurs ont établi que l'aspect extérieur et la structure des revêtements de chrome sont déterminés par la valeur de $K = \frac{\% \text{Cr}_{(3)}}{\% \text{Cr}} \cdot 100$ c'est-à-dire par le rapport des vitesses des processus d'oxygénation et de réduction, ayant lieu auprès de la surface de la cathode. On a examiné la dépendance de la valeur de K et des dimensions du grain dans la précipitation électrolytique du chrome à des températures de 0° à 60° . Avec l'élévation de la température de chromuration K croît. La courbe des valeurs de K donne deux points de cassure qui sont caractéristiques pour la densité donnée du courant et la composition donnée de la solution. Aux points de cassure de la courbe correspond un changement brusque de l'aspect extérieur et des dimensions du grain du revêtement de chrome.

Sur la base de l'analyse des valeurs de K on donne des preuves à l'appui du diagramme de Haring et Barrows, et une série de conclusions théoriques ayant trait au mécanisme de la précipitation du chrome.

О КАТОДНОМ ПРОЦЕССЕ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
ДИАФРАГМИРУЮЩЕГО СЛОЯ

(К теории электролиза расплавов)

И. Г. Щербаков и Л. В. Юманова

Уральский научно-исследовательский химический институт

Диафрагмирующий слой при электролизе водных
растворов и расплавленных сред

В области электролиза водных растворов известны довольно многочисленные случаи образования так называемой „химической диафрагмы“ на катоде: поверхность катода по тем или иным причинам покрывается пористой пленкой, состоящей из веществ, практически не проводящих электрический ток, например из окислов солей и т. п. При этом, вместо основного процесса или наряду с ним, протекают побочные процессы, например, при электролизе хромовой кислоты происходит катодное выделение водорода и осаждение металлического хрома наряду с восстановлением хромовой кислоты.¹

В случае электролиза расплавленного электролита, состоящего из нескольких солей, можно ожидать, что при образовании химической диафрагмы на катоде будет происходить понижение концентрации ионов основной исходной соли, так что вместо них или наряду с ними могут разряжаться одновременно и иные ионы.

В зависимости от соотношения удельных весов металлов и электролиза, их температур плавления и кипения, от способности металлов образовывать сплавы между собой, их химической активности и соответствующих агрегатных состояний и т. п. будут иметь место разнообразные явления: образование сплавов, образование слоистой структуры катодного металла, всплывание на поверхность электролита и испарение металлов, образование смесей жидкого металла с твердыми частицами другого, образование смесей металлов с веществом диафрагмы и т. д. Образование прикатодного фильма в различных вариантах должно вести преимущественно к увеличению отклонений основного процесса электролиза от закона Фарадея.

Наиболее разнообразные и сложные последствия образования прикатодной диафрагмы в изученных расплавленных смесях получаются, пожалуй, при электролизе смесей хлоридов щелочно-земельных и щелочных металлов, в особенности хлоридов щелочно-земельных, сильно гидролизующихся, как, например, алюминия, магния, бериллия, кальция и т. п.

Рассмотрим экспериментальный материал на примере одной из таких систем — смеси хлоридов магния, калия и натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Образование диафрагмирующего слоя и изменение его
в продолжение электролиза

Электролизу подвергалась смесь, содержащая вначале 40—45% $MgCl_2$ при процентном соотношении $KCl:NaCl=5:8$. Смесь обезвоживалась простым нагреванием до 700—750°. Электролиз велся в литровом фарфоровом цилиндре с графитовым стержнем в качестве анода (А) и кольцевым железным катодом (К) (рис. 1) при силе тока 50 амп. на аппарат, при этом $D_k \approx 1.66 \text{ A/cm}^2$, $D_a = 0.7—1.1 \text{ A/cm}^2$. В связи с образованием прикатодного фильма изучались изменения выхода тока, напряжения на ванне, смачиваемости катода магнием,

сливаемости его частиц в электролите и т. д. В отдельных экспериментах катод располагался неглубоко под поверхностью электролита, освещался сверху сильным источником света и производилось визуальное изучение фильмообразования.

Обсуждение результатов наблюдений удобно вести по описанному ранее типичному графику зависимости выхода тока от времени электролиза несменяемого объема электролита³ (рис. 2).

В области α (рис. 2) на катоде происходит довольно интенсивное выделение водорода: происходит электролитическое разложение остатков (десятых процента) воды, не удаленной из гигроскопического электролита при простом нагревании до электролиза. В том случае, когда электролит содержит примесь железа (например 0.05—0.10%), катод обволакивается рыхлой черной губкой. В чистом электролите на катоде растут белые или сероватые пленочки, непрерывно отрывающиеся от катода и постепенно заполняющие электролит, отчего последний становится мутным. Вначале рыхлая корочка нарастает до толщины в 1—2 мм. Местами на поверхности ее блестят шарики магния. Если рыхлую корку разрушить палочкой, под ней обнаруживаются многочисленные мелкие шарики металла, главным образом диаметром 0.1—0.5 мм. Часто шарики катаются по поверхности железа, не отделяясь от нее.

В дальнейшем в области β (рис. 2) выделение водорода сокращается, поверхность катода освобождается от корки и обычно покрыта сплошным слоем или, чаще, капельками магния.

В области γ катод обычно не смачивается металлом, поверхность его кажется покрытой тонким слоем полупрозрачной светлосерой эмали. С дальнейшим продолжением электролиза (δ) происходит утолщение видимой плотной корки на катоде, достигающей толщины в полсантиметра. Под микроскопом в изломе корка пропитана мелкими шариками магния. При повышении температуры слой более или менее сильно разрушается, выход тока увеличивается. Табл. 1 характеризует типичные изменения η_k в продолжение электролиза.

Область δ , помимо резкого уменьшения смачиваемости катода и падения выхода тока, характеризуется значительным увеличением напряжения (иногда более чем на 1 V), хорошей сливаемостью частиц в электролите, иногда усилением горения щелочных металлов на поверхности его. При уменьшении силы тока на аппарат, или при уменьшении катодной плотности тока (например против указанных в табл. 1) область γ отодвигается в сторону меньших концентраций $MgCl_2$, на образование диафрагмы требуется больше времени, или явления менее заметны при коротком эксперименте (т. е., если длительность его не достигает нескольких десятков—сотен часов). Все эти наблюдения согласуются с высказанным во введении предположением о том, что при образовании диафрагмы возрастает концентрационная поляризация и, как ее следствие, увеличивается разряд посторонних катионов (например Na^+ и K^+) наряду с основными (Mg^{++}).

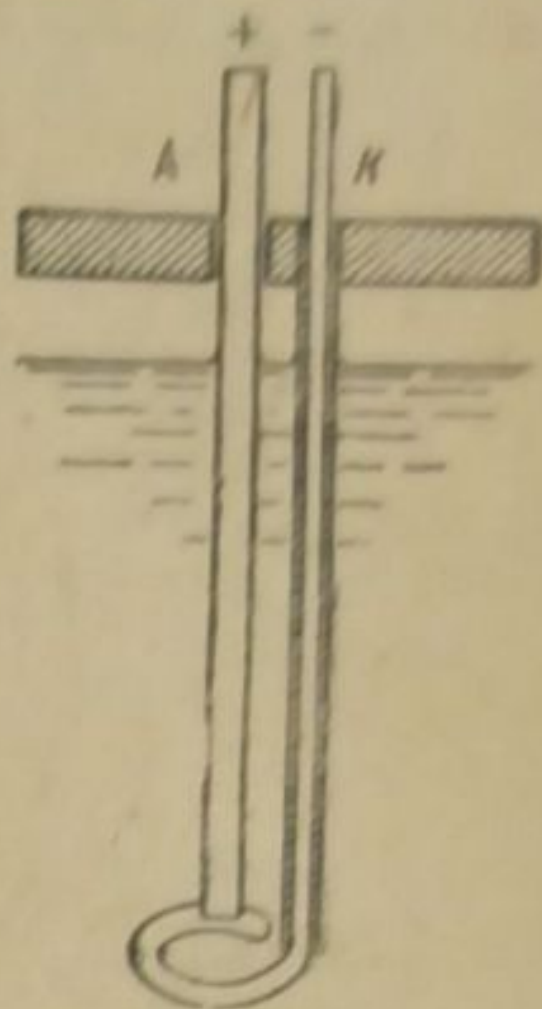


Рис. 1. Электроды для изучения диафрагмирующего слоя.

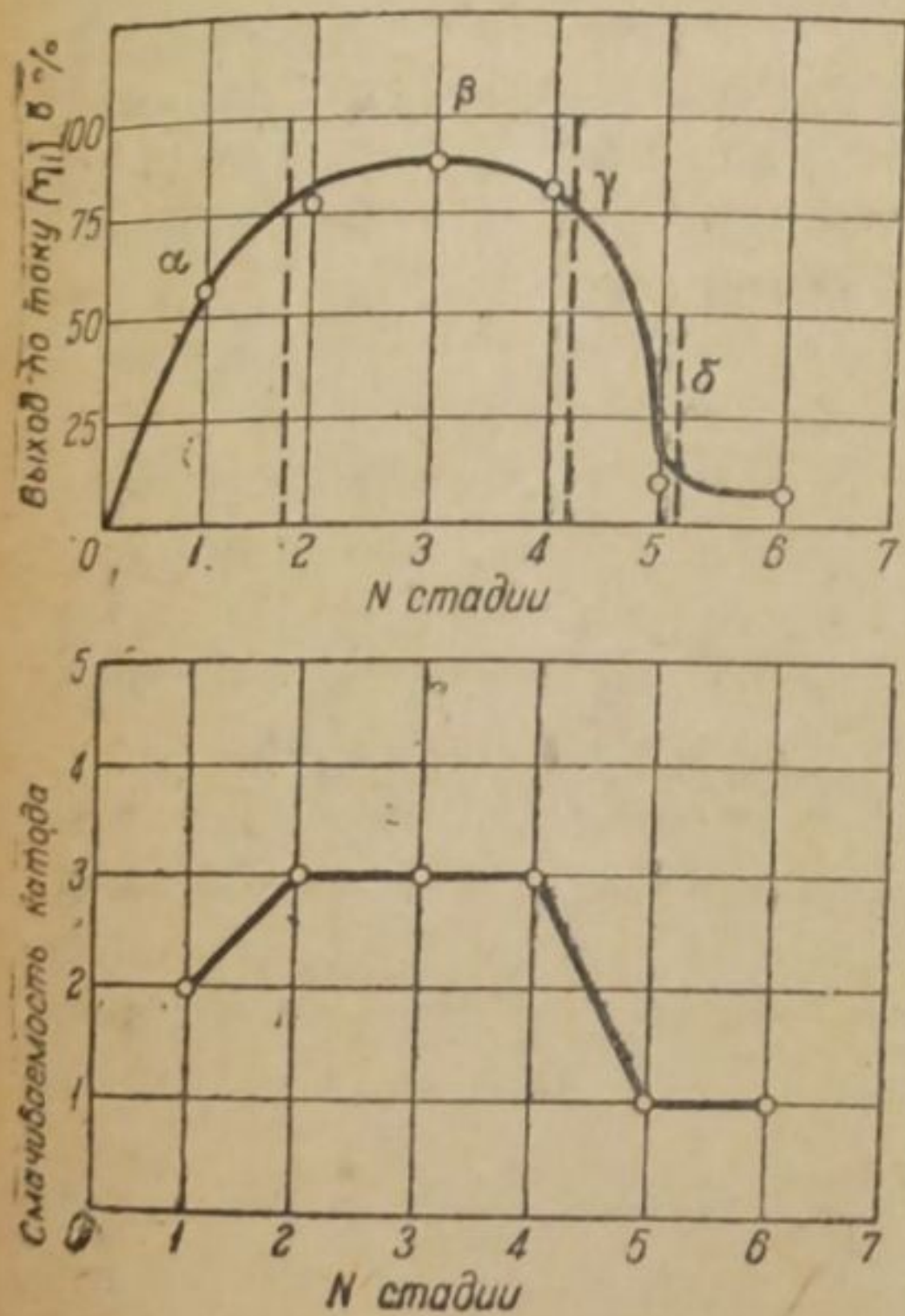


Рис. 2. Зависимость выхода тока от времени электролиза.

заваным во введении предположением о том, что при образовании диафрагмы возрастает концентрационная поляризация и, как ее следствие, увеличивается разряд посторонних катионов (например Na^+ и K^+) наряду с основными (Mg^{++}).

ТАБЛИЦА 1

Сила тока 50 А, % отношение $KCl : NaCl = 6$; $t^{\circ} = 700^{\circ}$

№ стадии	Время от начала опыта (в мин.)	γ	t°	η на стадии %	Смачивание катода по 5-балльной системе	Содержание $MgCl_2$ (в %)
1	72	6.4	695	56.9	2	43.5 начальная концентрация (определенная экспериментально)
2	144	6.4	698	76.1	3	40.0 после 1-й стадии (вычислено)
3	216	6.5	694	86.0	3	35.0 " 2-й " "
4	288	6.4	709	82.0	3	28.0 " 3-й " "
5	360	7.0	711	11.8	1 (корка)	22.0 " 4-й " "
6	432	7.0	713	12.5	1	19.0 " 5-й " "
						15.1 " 6-й " (эксперимент.)

Конечно, щелочные металлы при температуре электролиза в основном испаряются и реагируют с анодным газом или кислородом воздуха. Часть разрядившихся на катоде щелочных металлов сплавляется с магнием в порах диафрагмы. Образованная таким образом губчатая масса, всплывая на поверхность электролита, легко загорается. Она же энергично реагирует с водой, заключающейся в неподвергнувшемся электролизу электролите в тех случаях, когда последний добавляется в электролизер для поддержания постоянных концентраций солей и т. д.

Пути образования диафрагмы*

Появляющаяся на катоде в области α рыхлая масса обязана своим происхождением, повидимому, удалению водорода из электролита, например, по схеме $MgCl_2 \cdot H_2O + Mg \rightarrow MgCl_2 \cdot MgO + H_2$ и т. п., с образованием веществ, нерастворимых или слабо растворимых в электролите. В дальнейшем (область β) рыхлая пленка удаляется, оттесняясь магнием (следствия „переобезвоживания“) и вновь не нарастает из-за сокращения сопутствующих выделению водорода на катоде процессов. К концу области β происходят изменения состава электролита и поверхности катода,** приводящие к образованию очень тонкого плотного фильма, препятствующего смачиванию катода металлом, но пропускающего через свои поры катионы, присутствующие в электролите.

В области γ концентрация C_1 и C_2 хлористого магния, соответственно, в массе электролита и в порах фильма, настолько понижается, что при некотором значении $C_2 < C_1$ начинается кристаллизация электролита в порах фильма, и слой быстро растет. В этих условиях, при достаточном напряжении тока, диафрагма может еще пропитываться металлами в силу электростенолиза. В ней осаждаются также и другие металлы (Al, Ca, Si, Fe), если они содержатся в качестве примесей в электролите. Если они не осаждаются током из-за малой концентрации их в электролите, то их могут осадить на катоде выделяющиеся здесь щелочные металлы. К диафрагме прилипают также в силу катафореза и под действием поверхностного натяжения диспергированные в электролите окислы этих металлов.

Таким образом, состав диафрагмы и ее структура могут быть очень сложными. Действительно, при электролизе технического электролита мы обнару-

* Эту сторону мы рассматриваем в настоящем частном случае лишь постольку, поскольку это целесообразно для пояснения путей образования фильма применительно к другим разнообразным расплавленным электролитам.

** Подробнее об этом говорится при описании рассматриваемого частного случая.

или упомянутые выше вещества в диафрагме в тех или иных пропорциях, например:

	Mg	KCl*	MgO	Al	Si	Fe
%	2.7	80	10.9	0.3	0.6	1.5

Прилипание взвешенных в электролите диспергированных частиц к поверхности металла наблюдалось вблизи поверхности электролита: частицы прилипают к плавающей капле магния на границе соприкосновения ее с жидкостью в силу поверхностного натяжения, и при удалении металла не остаются в электролите.

Формирование катода

Образование плотной корки естественно затруднено тогда, когда поверхность катода является подвижной: например в нашем случае (рис. 1), когда катод покрыт значительным слоем магния, небольшое количество примесей в электролите может оседать на его поверхности, но, отрываясь с поверхностными участками нарастающего слоя металла, примеси удаляются, и поверхность металла обновляется. Катод устойчив до тех пор, пока в электролит не будет внесено очень значительное количество примесей, на осаждение которых расходуется металл, или если недопустимо упадет концентрация $MgCl_2$ в электролите, так что слой металла на катоде нарушится, и т. п. Если слой поврежден, т. е. обнажена твердая катодная основа и электролит находится в состоянии, благоприятном для образования диафрагмы (см. выше), процесс также устойчив, ибо диафрагма, по вышесказанному, склонна к уплотнению и не удаляется без каких-либо особых мероприятий.

Выше отмечалось, что область сдвигается в сторону меньших концентраций $MgCl_2$ при уменьшении D_K , т. е. при высокой плотности тока влияние диафрагмы сказывается заметнее. Например в ряде опытов, аналогичных описанному (табл. 1) при высокой D_K (свыше 1.5 A/cm^2), после искусственного формирования** катода выход тока оставался низким, в то время как при уменьшении D_K влияние диафрагмы уменьшается. Устойчивое повышение выхода тока при сформированном („оплавленном“) катоде при малой D_K отмечалось нами также и ранее.²

Таким образом диафрагма на жидкой металлической поверхности при высокой D_K несмотря на незначительную толщину, повидимому, может иметь плотную структуру, как это имеет место в ряде случаев при электролизе водных растворов.¹

Влиянием диафрагмы отчасти можно объяснить наблюдавшееся падение выхода тока в продолжение электролиза в опытах с плавающим жидким катодом.⁴

Очевидно, образованию диафрагмы препятствуют те же факторы, которые уменьшают электродную поляризацию вообще: нагревание, перемена направления тока и т. п. Действительно, по нашим опытам перемена направления тока или временное пропускание переменного тока через катод в электролит быстро формируют катод. Перемена направления тока обычно очень быстро удаляет диафрагмирующую корку с вертикального катода, и далее прямой ток дает великолепное формирование катода.

Повышение температуры дает особенно заметный эффект тогда, когда диафрагма образовалась при кристаллизации соли. Диафрагма разрушается также с добавлением в электролит соли, понижающей температуру плавления кристаллического слоя. Вместе с ним отпадают от катода твердые нерастворимые в электролите частицы.

Мы рассмотрели разнообразные явления, сопутствующие образованию прикатодного фильма включительно до весьма сложных. Наш обзор имеет целью охарактеризовать по возможности общие черты для многих случаев электро-

* В пробе электролита в это время найдено только 65% KCl.

** См. далее.

лива расплавленных сред. В дальнейшем мы коснемся отдельных систем в деталях.

Выводы

Описаны процессы, происходящие при образовании диафрагмирующего слоя на катоде при электролизе расплавленных солей и вызывающие значительные отклонения от закона Фарадея.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Muller. ZS. Elektrochem., 5, 470 (1899); 7, 398 (1901); 8, 909 (1902) и др.
2. И. Щербakov, С. Карпачев и др. Электролиз карналлита. Работы Уральского научно-исследовательского химического института 1930—1931; Труды 6 Менделеевского съезда (1932). Калий, V, № 10, 19—28 (1936). — 3. И. Щербakov и Г. Мальбин. То же, ч. 2; Труды 6 Менделеевского съезда (1932). — 4. А. Тайн. Труды ВАМИ, 11—12 (1935), 202.

Поступило в Редакцию
15 июля 1938 г.

LE PROCESSUS CATHODIQUE DANS LA FORMATION D'UNE COUCHE DIAPHRAGMANTE

I. G. Ščerbakov et L. V. Jumanova

On décrit les processus qui ont lieu en cas de formation d'une couche diaphragmante sur la cathode dans l'électrolyse de sels en fusion, et qui entraînent des écarts considérables de la loi de Faraday.

КАТОДНЫЙ ИНДИКАТОР И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ЭЛЕКТРОМЕТРИИ

А. А. Крюков

Лаборатория физической и коллоидной химии Химического института Ленинградского Государственного университета

В настоящее время успехи электроники оказывают значительное влияние на развитие техники физико-химического эксперимента.^{1—5} Новые типы катодных ламп все чаще находят успешное применение в различных областях электрометрии. Значительный интерес для потенциометрии и кондуктометрии может представить использование разработанного в конце 1935 г. американской фирмой R. S. A. катодного индикатора — „magic eye“ („волшебный глаз“*), который измерения коэффициента усиления и т. п.

Катодный индикатор (катодная лампа 6-Е-5) представляет собой стеклянную триодную лампу, которая имеет дополнительный электрод-экран, помещенный в верхней части лампы и покрытый флюоресцирующим слоем. Через



Рис. 1.

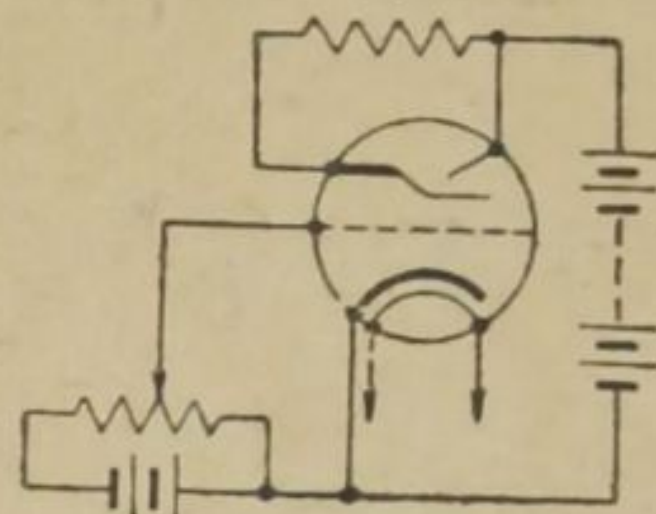


Рис. 2.

середину экрана проходит подогреваемый катод, нижняя часть которого связана с анодом и сеткой триодной части лампы, а верхний конец является источником электронов, бомбардирующих экран лампы. Между катодом и светящимся экраном расположен в виде плоского „ножа“ управляющий электрод, который накоротко соединен с анодом триодной части лампы. На анод через смещение в 0.5—1.0 мΩ подается с экрана положительный потенциал. При этом экран находится при более высоком положительном потенциале, чем анод.

В момент работы лампы с раскаленного катода летят электроны, которые, притягиваясь положительно заряженным экраном, вызывают зеленоватое свечение.

Интенсивность свечения экрана зависит от потенциала „анода-ножа“. Когда он заряжен отрицательно по отношению к экрану, то электроны, летящие с верхней части раскаленного катода, встречают на своем пути „электрическое препятствие“, и на экране появляется в виде треугольника — „электрическая тень“. Угол, охватываемый электрической тенью, тем больше, чем отрицательнее заряжен „анод-нож“ (рис. 1). Изменение угла затемнения связано

* Освоен также и нашей промышленностью.

с искривлением эквипотенциальных линий поля между анодом и катодом, которое зависит от потенциала „ножа“. Объясняется это тем, что электроны будут летят перпендикулярно к эквипотенциальным линиям поля, и в том месте, где они будут искажены потенциалом „ножа“, электроны не попадут на экран, вследствие этого возникнет затемненный сектор.⁵

Управление потенциалом „анода-ножа“ осуществляется с помощью сетки, расположенной между катодом и анодом триодной части лампы. Схема и питание лампы 6-Е-5 приведено на рис. 2.

При смещении на сетке лампы, равном нулю, флуоресцирующий экран будет иметь угол затемнения, равный 120° ; при увеличении отрицательного смещения сетки — потенциал „анода-ножа“ станет более положительным, соответственно меньше искажая эквипотенциальные линии и сжимая затемненный сектор в узкую полоску. При отрицательном смещении на сетке, равном 8V, потенциал „ножа“ будет равен потенциалу экрана, и „электрическая тень“ на экране исчезнет. Таким образом по углу затемненного сектора можно судить о величине прикладываемого напряжения.

Однако собственная чувствительность лампы 6-Е-5 равна только 100—200 mV, что явно недостаточно для прецизионных измерений. Для увеличения чувствительности приходится прибегать к предварительному усилению напряжения, которое можно осуществить с помощью катодного усилителя. В разрывной ниже схеме приводится описание двухкаскадного усилителя, повышающего чувствительность катодного индикатора до одного милливольт.

Индикаторный электрометр

Прибор, называемый индикаторным электрометром, состоит из двухкаскадного усилителя на сопротивлениях, катодного индикатора и кенотрона, питающего накалы ламп и анодные цепи. Катодный индикатор в таком приборе

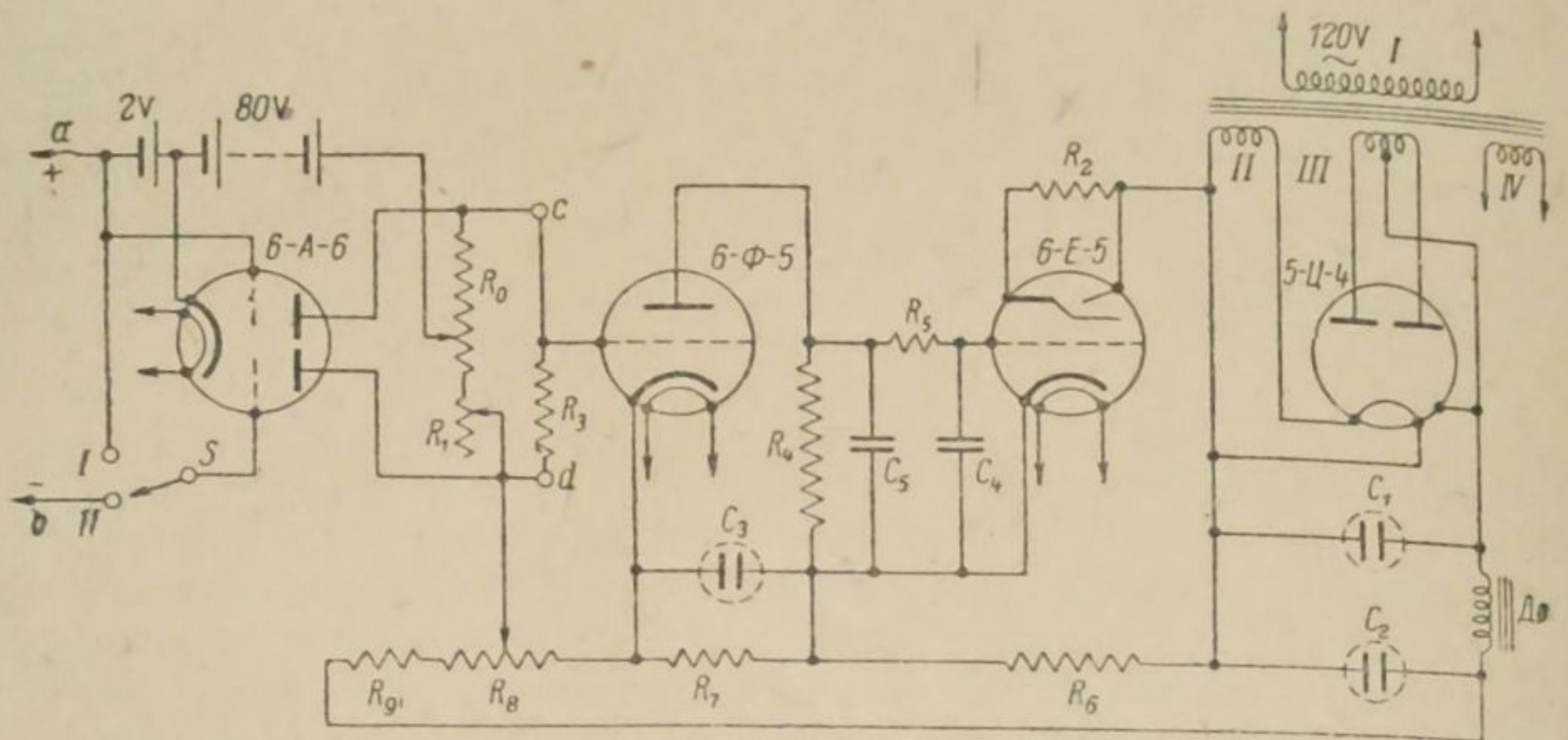


Рис. 3.

1. 6-А-6 — стеклянный дубльтриод; 2. 6-Ф-5 — металлический триод; 3. 6-Е-5 — стеклянный катодный индикатор; 4. 5-Ц-4 — металлический кенотрон; 5. R_0 — переменное сопротивление на 8000 ом; 6. R_1 — переменное сопротивление на 2000 ом; 7. R_2 — сопротивление Каминского 0.5 (μ)ом; 8. R_3 — сопротивление Каминского 0.5 (μ)ом; 9. R_4 — сопротивление Каминского 0.4 (μ)ом; 10. R_5 — сопротивление Каминского 1.0 (μ)ом; 11. R_6 — сопротивление Каминского 15 000 ом; 12. R_7 — сопротивление Каминского 24 000 ом; 13. R_8 — сопротивление Каминского 900 ом; 14. R_9 — сопротивление Каминского 100 ом; 15. S — переключатель; 16. C_1 — электролитический конденсатор на 18 μ F; 17. C_2 — электролитический конденсатор на 18 μ F; 18. C_3 — конденсатор на 0.1 μ F; 19. C_4 — конденсатор на 0.1 μ F; 20. Др — дроссель фильтра. 1 — фильтр № 1; начальное содержание $Cu = 0.2$ мг/л; 2 — фильтр № 2; то же, $Cu = 0.5$ мг/л; 3 — фильтр № 3; то же, $Cu = 1.0$ мг/л; 4 — фильтр № 3 после регенерации; начальное содержание $Cu = 0.5$ мг/л.

играет роль визуального нуль-инструмента, регистрирующего изменение разности потенциалов цепей постоянного и переменного тока. В последнем случае его показания пропорциональны амплитуде переменного тока.

Принципиальная схема индикаторного электрометра приведена на рис. 3.

Усилительная часть схемы собрана на стеклянной* лампе 6-А-6 (двухтриод мощного усиления) и металлической лампе 6-Ф-5 (триод усиления низкой частоты). Оба каскада имеют свое собственное, независимое, анодное питание. На анод первого каскада подается потенциал от сухой батареи, типа Б. А. С. напряжения 80 вольт, емкостью 3.0 ампер-часа. Питание анодной цепи второго каскада и катодного индикатора осуществляется от кенотрона на 450 вольт. Питание накала производится от понижающей (IV) обмотки кенотрона.

Первый каскад работает по схеме „балансированного“ мостика Уитстона (2). Благодаря этому удается исключить значительные искажения, которые при дальнейшем усилении снизили бы степень точности катодного индикатора (3) и (4). Переключатель S позволяет подавать на сетку лампы 6-А-6 отрицательное смещение: а) от батареи на 2.0 вольта (положение I) или б) от испытуемой цепи снимаемой через потенциометр (положение II). Первый каскад рассчитан на усиление постоянного тока цепей, обладающих большим внутренним сопротивлением. Это заставляет тщательно изолировать на янтаре клеммы переключателя S , а также и одну из сеток лампы 6-А-6 (5).

Второй каскад снимает напряжение с сопротивления нагрузки R_0 и R_1 , при этом сетка лампы 6-Ф-5 находится под постоянным отрицательным смещением в 3 вольта. Усиленное лампой 6-Ф-5 напряжение с сопротивления R_4 через блокированное двумя конденсаторами по $0.1 \mu\text{F}$ предохранительное сопротивление R_5 , попадает на сетку лампы 6-Е-5 и, таким образом, меняет угол затененного сектора на флюоресцирующем экране.

Кенотрон собран на лампе 5-Ц-4 по двухполупериодной схеме. Расчетные данные этой схемы следующие.

Силовой трансформатор: а) первичная (сетевая) обмотка (I) для 120 V напряжения в сети должна иметь 510 витков провода П. Э. диаметром 0.7 мм; б) вторичная (повышающая) обмотка (II) содержит 2×1200 витков провода П. Ш. Д. диаметром 0.20—0.25 мм; в) обмотка (III) накала кенотрона состоит из 20 витков провода П. Э. или П. Б. Д. диаметром 1.0 мм; г) обмотка (IV) накала ламп индикаторного электрометра имеет 25 витков провода П. Э. или П. Б. Д. диаметром 1 мм (напряжение 6.3 вольта). Сердечник собирается из железа типа Ш-30.

Дроссель фильтра (D_p) — низкочастотный дроссель на 130 генри; конденсаторы C_1 и C_2 — электролитические емкостью по $18 \mu\text{F}$, рассчитанные на рабочее напряжение в 500 вольт.

Применение для потенциометрических измерений

Индикаторный электрометр можно использовать в компенсационных схемах для электрометрического титрования, измерения э. д. с. цепей с высоким внутренним сопротивлением (например определение рН со стеклянными электродами), измерения легко поляризующихся окислительно-восстановительных потенциалов и т. п. При перечисленных измерениях чувствительность прибора равна одному милливольту.

Техника измерения заключается в следующем. Сетевую (I) обмотку кенотрона включают в цепь переменного тока на 120 вольт и к соответствующим клеммам подводят напряжение от аккумуляторов и батарей. Затем клеммы а и б присоединяют к потенциометру (к клеммам гальванометра). При этом переключатель S находится в положении I. После того как экран катодного индикатора приобретёт равномерное зеленоватое свечение — реостатами R_0 и R_1 сжимают теневой сектор в узкую полоску. Это будет соответствовать нулевому потенциалу на клеммах а и б. Нормальный элемент Вестона и испытуемая цепь присоединяется к „X“ и „W“ клеммам потенциометра. Меняя положение ключа с I на II, подводят к сетке первого каскада потенциал от измеряемой цепи.

* Стеклянная лампа 6-А-6 может быть заменена металлической лампой 6-Н-7.

Теневой сектор экрана при этом расширится и к „нулевому“ значению приводят реохордами потенциометра, причем в. д. с. измеряемой цепи отсчитывается непосредственно в милливольты. Калибровка реохорда потенциометра на милливольты осуществляется с элементом Вестона обычным путем.

Применение для кондуктометрии

С измерениями переменного тока в электрометрической практике сталкиваются главным образом при определении электропроводности растворов, кондуктометрическом титровании и измерении диэлектрических постоянных. Обычно при подобных измерениях полная компенсация тока в цепи регистрируется с помощью телефона или вибрационного гальванометра. Последний регистрирует перед телефоном то преимущество, что является визуальным „нуль-инструментом“. Появление лампы 6-Е-5 позволяет использовать ее в качестве индикатора, регистрирующего изменение величины амплитуды переменного тока. Благодаря этому индикаторный электрометр может выполнять функции визуального „нуль-инструмента“ при перечисленных выше измерениях. При этом достаточно ограничиться только вторым каскадом усиления. Питание прибора в таком случае осуществляется полностью от сети переменного тока.

К мостику Уитстона индикаторный электрометр присоединяют клеммами с и d. Реостатом R_8 меняют смещение на сетке лампы 6-Ф-5 так, чтобы теневой сектор на экране превратился в узкую полоску. Цепь мостика при этом разомкнута. Если мостик не скомпенсирован, то при замыкании цепи теневая полоска исчезнет, и на экране образуется светозеленый конус. При компенсации тока сопротивления (в цепи мостика) подбирают таким образом, чтобы на флюоресцирующем экране вновь образовался узкий затененный сектор. При этом производят отсчет на мостике, который соответствует определяемому сопротивлению.* Измерение с индикаторным электрометром не вносит никаких изменений в методы расчета электропроводности и диэлектрических постоянных и поэтому в настоящей статье не обсуждается.

В последнее время фирмой Фишер (США) выпущен „Титриметр“ с применением „волшебного глаза“, служащий для потенциометрических, кондуктометрических и диэлектрометрических измерений, с которым мы имели возможность ознакомиться по окончании настоящей работы. Этот прибор годен для сравнительно грубых электрометрических титрований; при измерении рН со стеклянным электродом он дает точность около 0.2 рН.

Резюме

1. Разработана принципиальная схема индикаторного электрометра и приведены основные конструктивные данные прибора.
2. Прибор применен для электрометрических измерений, в частности для измерения рН со стеклянными электродами (с точностью до 0.02 рН).
3. Рассмотрены случаи использования прибора для визуальных кондуктометрических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левитин. Приемно-усилительные лампы. (1938). — 2. Stadie. J. Biol. Ch., 84, 477 (1929). — 3. Tödt. Ztschr. f. Elektroch., 34, 594 (1928). — 4. Hiltner. Chem. Fabrik, 6, III (1933). — 5. П. А. Крюков и А. А. Крюков. Ж. Пр. X., XII, вып. 4 (1939).

Поступило в Редакцию
25 марта 1939 г.

* Чувствительность прибора при кондуктометрических измерениях такого же порядка как у телефона.

L'INDICATEUR CATHODIQUE ET SON UTILISATION EN ÉLECTROMÉTRIE

A. A. Krjukov

1. On a élaboré le schéma principal d'un électromètre indicateur et l'on formule les données essentielles de la construction de cet appareil.
2. L'indicateur cathodique est employé pour des mesures électrométriques, en particulier pour la mesure de pH avec une électrode de verre (avec une précision allant jusqu'à 0.02 pH).
3. On examine les cas d'utilisation de l'appareil pour des mesures conductométriques visuelles.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ КРИСТАЛЛОВ $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + NaCl + KCl$ ПО МЕТОДУ ФЛОТАЦИИ

С. А. Кузин

Горный институт. Ленинград

Ряд исследований о применении метода флотации для разделения кристаллов щелочных солей на составные компоненты дал положительные результаты. Для разделения кристаллов щелочных солей различного состава даны методы флотационного выделения того или другого компонента и реагенты, технологически пригодные для промышленного применения.

Растворимые щелочно-земельные соли (в основном Mg) находятся в природных месторождениях совместно со щелочными. В присутствии калийных солей они образовали большую группу калийно-магниевого солей различного состава, смешанную в природных месторождениях с избытком щелочных солей (в основном NaCl).

Эти двойные соли имеют крупное промышленное значение для получения калийных удобрений и иных технических целей, и применение метода флотации для выделения их имеет значительный прикладной интерес.

Лабораторные исследования в данной области дадут возможность установить флотационные свойства этих солей и разработать методы и реагенты для применения флотационного процесса при их разделении.

С другой стороны, разделение кристаллов щелочных солей на составные компоненты в присутствии растворимых щелочно-земельных солей совершенно не исследовано и влияние последних (на методы и реагенты при разделении щелочных солей) не установлено. Несомненно, влияние растворимых щелочно-земельных солей весьма значительно, и в отдельных частных случаях разделения кристаллов щелочных солей потребуются пересмотр условий флотации и реагентов, установленных при отсутствии их.

Исследования по флотационному разделению смесей кристаллов, состоящих из двойных калийно-магниевого солей + хлориды щелочных солей, намечены по такому пути: в первую очередь исследуется флотиремость и отделение по методу флотации двойного калийно-магниевого сульфата от хлоридов Na и K с тем, чтобы данные опыты служили отправной точкой для исследования флотационного выделения других весьма важных солей — двойного калийно-магниевого сульфато-хлорида (каинит — $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) и калийно-магниевого хлорида (карналлит — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$).**

I. Условия опытов, исходные соли, флотореагенты

Опыты по исследованию условий флотационного разделения смеси кристаллов двойного калийно-магниевого сульфата с хлоридами Na и K (в ряде опытов NaCl + KCl заменялись соликамской сильвиновой рудой) производились в аппарате М · S емкостью 200 мл.

Жидкая фаза — насыщенный раствор солей $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + NaCl + KCl$ при температуре флотационного опыта. Кристаллы солей для опытов флотации измельчались до минус 70 меш. Процентное содержание отдельных компонентов смеси в продуктах флотации определялось на основании анализа их по SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , K.

* В настоящее время уже осуществлено промышленное получение KCl из сильвиновой руд по методу флотации. Подробный перечень работ в данной области см. в обзорной статье O. Ralston, Flotation and agglomerate concentration of nonmetallic minerals, Report of Investigations, № 3397, Bureau of Mines, May, 1938.

** Месторождения каинита найдены в Урало-Эмбинском районе (см. статью Н. С. Курнакова в журн. «Калий», № 9 за 1935 г.). Большие залежи карналлита имеются в Соликамском месторождении солей.

Двойной калийно-магниевый сульфат (шениит) применялся синтетический. Приготовленная проба * $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ имела следующий состав:

Определяемая вещества	Содержание в синтетической соли (в %)	Содержание из расчета по формуле (в %)	Разница по сравнению с формулой (в %)	Примечания
H_2O	25.97	26.84	-0.87	Вычислено на основании опреде- ления H_2O , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ .
$MgSO_4$	31.09	29.87	+1.22	
K_2SO_4	42.09	43.29	-1.20	

Реагентов, пригодных для флотации растворимых щелочно-земельных солей и их двойных соединений со щелочными солями, не имеется, так как соответствующих систематических опытов в данном направлении не проводилось.

Единственный опыт флотационного отделения двойной калийно-магниевого соли (лангбейнит — $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) от галита проведен Де-Ванеем и Куком. ** В качестве реагента они дают авирол 80.***

Приводимые ими результаты опытов весьма хорошие по содержанию лангбейнита в концентрате (95.5%), но более низкие по извлечению (72.6).

Реагентов типа авирол 80 мы не имели (синтетическое приготовление аналогичного продукта в лабораторных условиях весьма сложно), а потому стремились осуществить разделение смеси кристаллов $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ + хлориды щелочных металлов реагентами, более доступными в наших условиях.

В процессе предварительных исследований удалось установить ряд реагентов, которые могут давать приемлемый эффект разделения данной смеси на составные компоненты.

II. Флотиримость $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, NaCl и KCl

С целью установить флотиримость $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, NaCl и KCl были проведены опыты с рядом реагентов типа $R-COOH$ и $R-O-SO_3H$, применявшихся при прежних опытах по флотационному разделению щелочных солей. При опытах применялся насыщенный раствор солей $K_2Mg(SO_4)_2 + KCl + NaCl$ при избытке в твердой фазе одной флотиримой соли.

Опытами было установлено, что флотиримость $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с нафтеновыми кислотами (асидол), олеиновой и каприновой кислотами при любых количествах реагента и условиях применения дает выход $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрате не выше 60%. Повышение щелочности раствора (для чего наиболее благоприятны для данной соли жидкое стекло и аммиак) дает максимальные выходы соли в концентрате до 87%.

$Pb(NO_3)_2$ не повышает флотиримости $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; наблюдается даже небольшое снижение выходов концентрата при расходе $Pb(NO_3)_2$ выше 1 кг/т.

Реагенты типа $R-O-SO_3H$ могут применяться только при значительном содержании углерода в радикале. При применении ундецилового эфира серной кислоты наивысшие выходы концентрата доходят только до 75% (расходы до 1 кг/т.).

Данными опытами установлена невозможность увеличить выход $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрате до 100% при применении указанных реагентов. Последние 13—15% $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ не удается извлечь в концентрат.

* Получение $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, свойства и условия образования его даны в книге Вант-Гоффа „Океанические соляные отложения“.

** U. S. Bureau of Mines, Rept. of Investigations № 3300 (1936).

*** О применении реагентов под названием авирол, утинал для флотации рудных минералов см. статью Гельбига (Met. und Erz., Heft 21, S. 431 (1933). Реагенты типа авирол — средства для мытья и смачивания (см. „Chem. Abs.“ 26, 2612 за 1932 г.). По хим. составу Na-соли высших эфиросерных кислот с содержанием углерода в радикале $C_{12}-C_{18}$

Возможно, что по указанной причине Де-Ванею и Куку не удалось получить извлечение выше 72.6% для лангбейнита, который по своим химическим свойствам близок к $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, применяя авирол 80 (его главная составная часть — октадециловый эфир серной кислоты — близок к применяемому нами ундециловому эфиру серной кислоты).

Флотация $NaCl$ и KCl с реагентами типа $R-COOH$ (в насыщенном растворе $K_2Mg(SO_4)_2 + KCl + NaCl$) полностью отсутствует при применении близких к оптимальным количеств реагентов-активаторов (например $Pb(NO_3)_2$ и пр.)

Рядом прежних работ было достаточно ясно установлено, что соли Na , при реагенте $R-COOH$, являются сильным депрессором для KCl . Для выяснения влияния солей Mg в растворе на флотацию KCl был приготовлен раствор без солей Na ($K_2Mg(SO_4)_2 + KCl$). В этом случае флотация KCl с реагентами $R-COOH$ также полностью отсутствует.

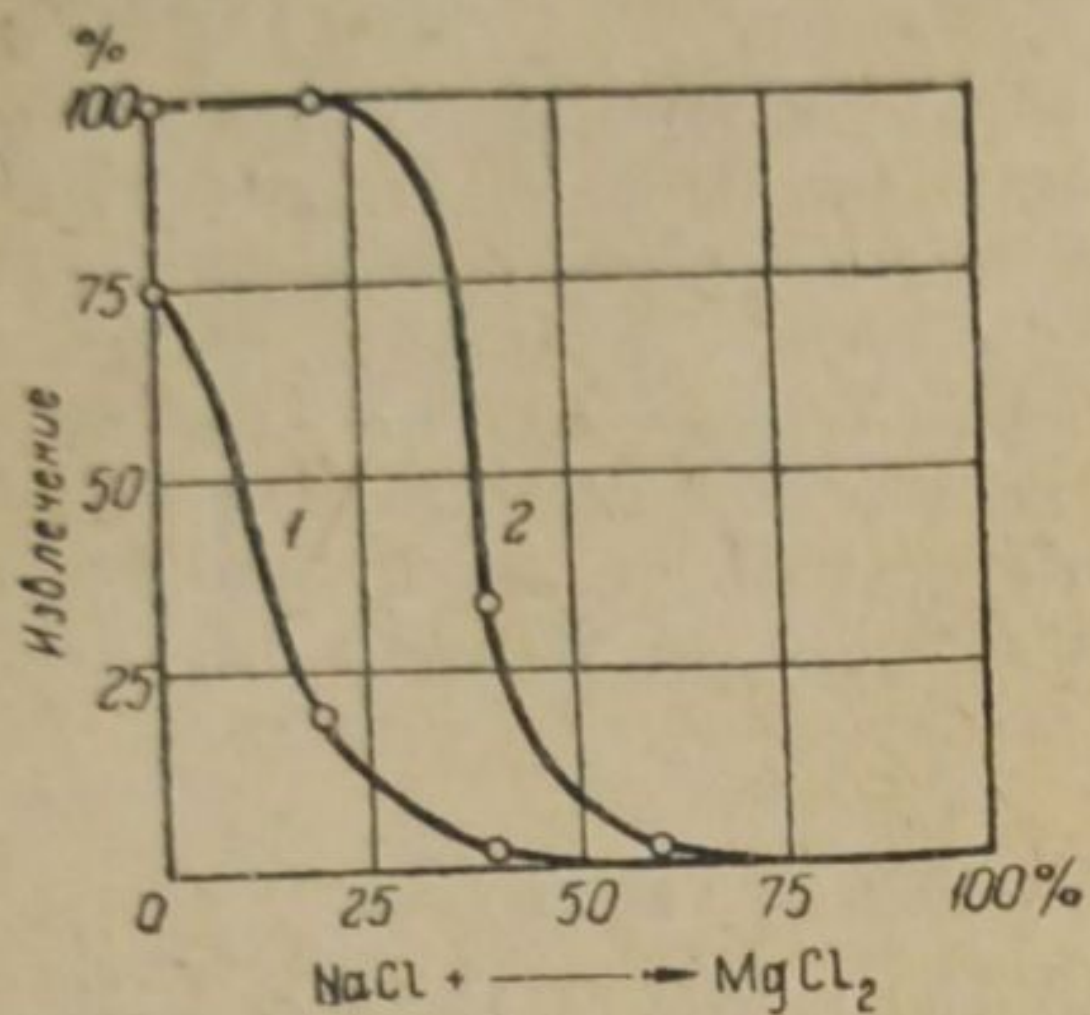


Рис. 1. Флотация $NaCl$ при повышении содержания $MgCl_2$ в растворе. За 100% взято количество $MgCl_2$, содержащееся в насыщенном растворе $NaCl + MgCl_2$. Реагенты: 1 — асидол 500 г/т; 2 — асидол 500 г/т и $Pb(NO_3)_2$ 1 кг/т.

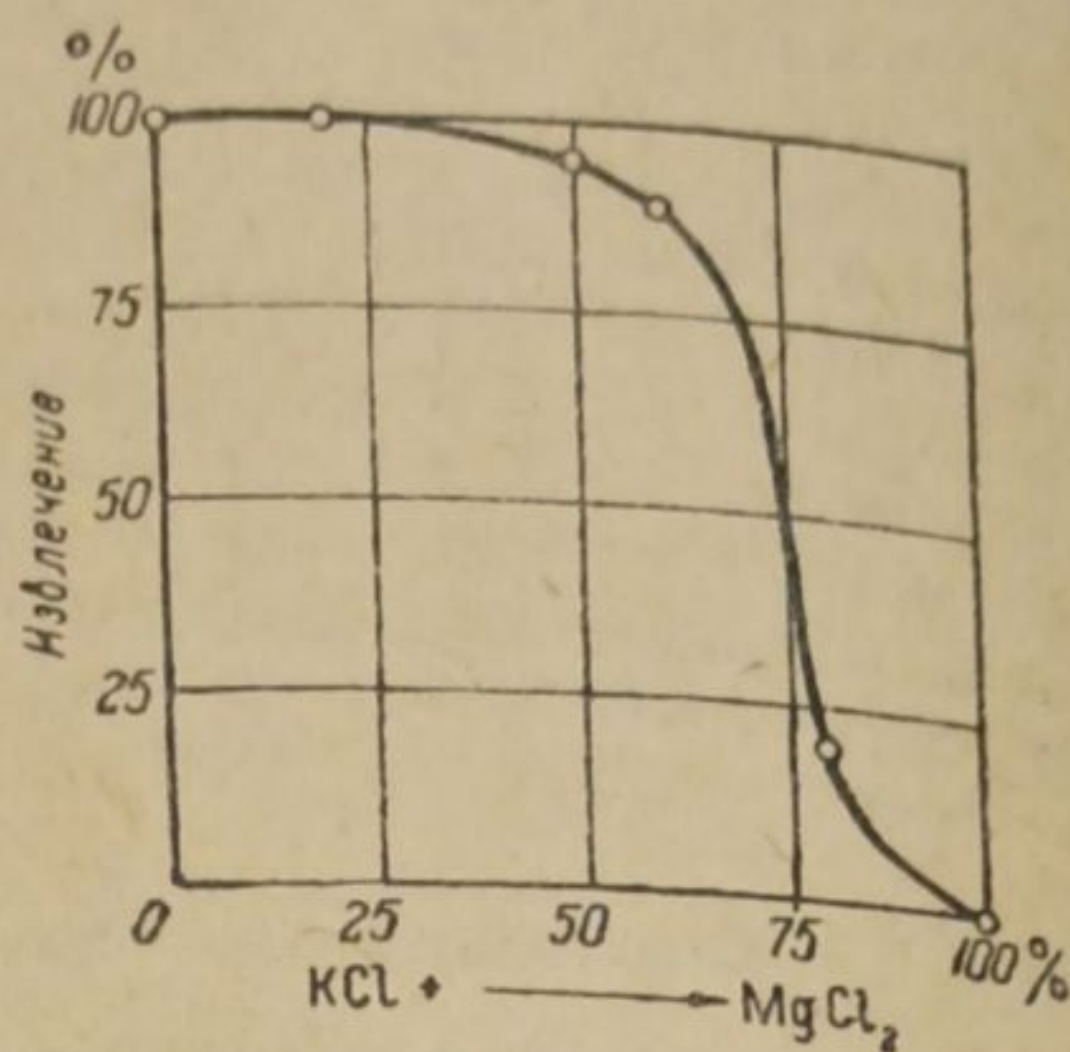


Рис. 2. Флотация KCl при повышении содержания $MgCl_2$ в растворе. За 100% взято количество $MgCl_2$, содержащееся в насыщенном растворе $KCl + MgCl_2$. Реагент: ундециловый эфир серной кислоты 300 г/т.

Этими опытами было установлено, что значительное количество солей Mg в растворе является полным депрессором при флотации $NaCl$ и KCl с реагентами типа $R-COOH$.

Реагенты типа $R-O-SO_3H$ не флотируют $NaCl$ (независимо от того, присутствуют другие соли или нет), флотация KCl идет хорошо, если радикал не ниже C_8H_{17} (присутствие $NaCl$ не влияет).

Значительные количества солей Mg в растворе весьма сильно понижают флотированность KCl с реагентами типа $R-O-SO_3H$.

Такой сильный реагент на KCl , как $C_{11}H_{23}-O-SO_3H$, может вызвать флотацию KCl (в насыщенном растворе солей $K_2Mg(SO_4)_2 + KCl + NaCl$) только при значительно повышенном расходе реагента.

Вопрос о депрессирующем действии растворов Mg солей, при флотации $NaCl$ и KCl , весьма важен*, а потому данный факт проверен на более простой системе растворов — $MgCl_2 + NaCl$ и $MgCl_2 + KCl$, с наиболее важными реагентами при флотации щелочных солей типа $R-COOH$ и $R-O-SO_3H$.

Результаты опытов даны на рис. 1 и 2.

Флотация $NaCl$, при реагенте $R-COOH$, значительно падает при содержании в растворе 7—8% $MgCl_2$. Дальнейшее увеличение концентрации $MgCl_2$ в растворе приводит к полной депрессии $NaCl$. Добавление активатора для

* Сильвинитовые руды содержат магниевые соли. При многократном применении маточного раствора содержание магниевых солей может достигнуть значительной концентрации.

$\text{NaCl} - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, поддерживает флотацию NaCl до более высоких концентраций MgCl_2 в растворе $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$.

Флотация KCl с 300 г/т ундецилового эфира серной кислоты (при отсутствии MgCl_2 достаточно 50 г/т для полной флотации KCl) дает хорошие выходы концентрата, а именно до 20% содержания MgCl_2 в растворе $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$. При дальнейшем увеличении содержания MgCl_2 в растворе флотация KCl быстро падает, полностью прекращаясь в насыщенном растворе $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$.

Увеличение реагента до 750 г/т вызывает в этом случае только частичную флотацию KCl (до 20%). Повторными добавлениями реагента можно несколько повысить выход KCl в концентрате.

III. Разделение смеси кристаллов $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{KCl}$ с реагентами $\text{R}-\text{COOH}$

Как указывалось выше, реагенты типа $\text{R}-\text{COOH}$ (асидол, олеиновая и каприновая кислоты) флотируют $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Флотация NaCl и KCl полностью отсутствует.

Данное положение являлось благоприятным фактором при разделении кристаллов этой смеси на составные компоненты.

Для опытов был применен наиболее удобный и технически доступный реагент данной группы — асидол.

Результаты опытов показали (табл. 1), что асидол дает весьма высокие результаты по содержанию $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрате, но более слабые по извлечению (результаты аналогичны реагенту авирол 80,* примененному Де-Ванеом для лангбейнита + NaCl).

Весьма высокий процент содержания $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрате (выше 97% в оп. №№ 1—4) указывает на полное отсутствие флотации хлоридов,** но извлечение $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрат не высокое (83.1% в оп. № 3).

Ряд повторных добавлений реагента (оп. № 5), с небольшим дополнительным эффектом флотации соли, повышает извлечение до 92% с некоторым уменьшением процента $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в концентрате за счет частичного механического увлечения хлоридов с пеной.

Замена жидкого стекла аммиаком дает более благоприятные результаты (оп. №№ 2 и 4).

Повышение пенообразующих свойств раствора за счет добавления с асидолом пенообразующих реагентов (применялись бутиловой и амиловый спирты) повышает флотируемость $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (оп. №№ 6—7), но одновременно имеем повышенное увлечение хлоридов с пеной. Чем обильнее пенообразование, тем больше хлоридов увлекается в концентрат. Многократное добавление реагента (оп. №№ 5 и 7) не дает достаточно полного извлечения $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из хвостов (содержание $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в хвостах около 8%). Хвосты с содержанием ниже 8% не удается получить даже после 5—6-кратного добавления асидола. Повидимому, это предельная цифра содержания $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в хвостах при применении асидола в качестве флотореагента.

Добавление свинцовых солей не повышает флотируемости хлоридов; результаты флотации те же, что и при отсутствии их. Медно-аммиачная соль повышает флотируемость NaCl и KCl из данной смеси солей.

* Главной составной частью авирола 80 является октадециловый эфир серной кислоты. Испытание флотационного разделения смеси $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{KCl}$, с аналогичным реагентом — ундециловым эфиром серной кислоты, показало результаты разделения менее удовлетворительные, чем с асидолом. Как указывалось выше, данный реагент помимо $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является флотореагентом и для KCl . При флотации в концентрате имеем смесь $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$, в хвостах концентрируется NaCl . Содержание $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в хвостах, при наиболее благоприятных условиях применения ундецилового эфира серной кислоты, получается несколько выше, чем при асидоле.

** Некоторый процент содержания хлоридов в концентрате получаем за счет маточного раствора при просушивании концентрата.

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Расход реагентов (в кг) на 1 т солей		Выход концентрата (в %)	Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в исходной смеси (в %)	Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в прод. флотации		Извлечение $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрат	Время флотации (в мин.)	Примечания
	жидкое стекло, NH_3 , $NaOH$ и пр.	асидол			концентрат	хвосты			
1	Жидк. ст. . 0.5	1.0	26.1	56.49	99.11	41.43	45.8	7	Предварительная агитация с реагентом 5 м. При последующем довлении реагента (опыты №№ 5, 6, 7) агитация 1 м. Оп. №№ 6, 7 Т: Ж = 1 : 3, остальные 1 : 4. В оп. №№ 1—5 применялся 100% раствор асидола в этиловом спирте. В оп. № 6 500% раствор асидола в изобутиловом спирте. Оп. № 7 — 500% раствор асидола в изоамилловом спирте.
2	" . 1.0	1.0	37.7	60.00	98.92	36.45	62.2	5	
3	" . 1.0	1.5	50.7	59.57	97.60	20.46	83.1	5	
4	NH_3 1.0	1.0	47.0	56.65	97.59	22.23	79.2	7	
5	NH_3 1.0	1.0	50.7	51.10	92.79	8.23	92.1	3	
		0.5						2	
6	$NaOH$ 1.0	0.5	51.4	41.78	81.89	13.77	86.3	2	
		0.5						4	
7		0.42	52.9	39.58	67.60	8.10	90.4	3	
		0.42						2	
		0.42						2	

IV. Разделение смеси кристаллов $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + NaCl + KCl$ с сульфурированными нафтовыми углеводородами и кислотами

Хотя реагенты типа $R-COOH$ (например асидол) и обладают весьма высокой селективностью при разделении данной смеси (табл. 1), но получить достаточно полное извлечение $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрат не удается.

Испытание значительного количества иного типа реагентов показало малоудовлетворительный результат, за исключением контакта и сульфонафтоновых кислот, которые дают возможность получать более низкое содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в хвостах.

1) Контакт без добавления пенообразующих реагентов — весьма слабый флотореагент для $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. При одновременном добавлении с контактом пенообразующих реагентов флотуемость $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ сильно возрастает.

Для опытов применялись 50% растворы контакта в изобутиловом спирте. Единовременное введение всего количества контакта перед флотацией дает более слабый выход концентрата, чем то же количество его, введенное в два приема.

По указанной причине опыты проводились следующим образом: первое добавление реагента, агитация 5 мин., флотация 3 мин., затем второе добавление реагента, 1 мин. агитация в аппарате и дополнительная флотация 2 мин. Концентраты собирались вместе или порознь (концентрат 1 и концентрат 2).

При флотации $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с контактом внешний эффект опыта выше, чем с асидолом (флоккуляция, нагрузка пены и т. д.).

Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в хвостах (табл. 2), при флотации с контактом можно получить более низкое (около 4%), чем с асидолом, однако концентрат с весьма высоким содержанием в нем $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (выше 90%) не был получен при первичной флотации, так как происходило значительное увлечение хлоридов с пеной.

Флотация хлоридов с контактом (из раствора данной смеси солей) не происходит, и увлечение последних в концентрат следует отнести за счет специфических свойств флокулятов из кристаллов многоводных солей (способность

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Реагент (в мг) на 1 г солей		Выход концентрата (в %)	Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в исходной смеси (в %)	Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в продуктах флотации (в %)		Извлечение $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрате (в %)	Время флотации (в мин.)	Примечания
	щелочи	контакт			концентрат	хвосты			
1	0.71	37.8	33.67	74.29	8.99	83.4	5	Т : Ж = 1 : 3.В.
2	1) 0.71 2) 0.36	48.6	34.64	67.15	3.87	94.3	5	
3	1) 0.42 2) 0.42	I 34.0 II 33.8	48.39	84.27 50.00	7.73	59.2 84.9	3	Оп. № 6 — смесь $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ + сильвинитовая руда
4	Жидк. ст. 1.0	1) 0.36 2) 0.21	52.4	47.48	8.94		12.84	87.1	
5	NH_3 1.0	1) 0.36 2) 0.21	50.0	47.19	76.17	16.20	80.7	3	Применялся 50% раствор контакта в изобутиловом спирте.
6	0.36 0.21	I 26.1 II 20.0	47.08	80.95 59.05	11.12	51.2 25.1	-	

удерживать инородные кристаллы), благодаря чему и получаем пониженное содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрате (аналогичное влияние имели смеси солей $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O + NaCl$).

Замена хлоридов природной сильвинитовой рудой (оп. № 6) заметного нарушения процесса флотационного разделения смеси не производит.

2) Сульфонафтенновые кислоты без добавления пенообразующих реагентов — весьма слабый флотореагент. Растворы сульфонафтенновых кислот в бутиловом и амиловом спиртах хорошо флотируют $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Наиболее благоприятные результаты флотуемости $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ дает раствор сульфонафтенновых кислот в изоамиловом спирте в отношении 3:1. При применении этого раствора получаем обильную флокуляцию $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ и при флотационном опыте достаточно хорошее пенообразование с обильной нагрузкой пены. Флотация в основном заканчивается в 2—3 м.

Флотация хлоридов с этим реагентом отсутствует при данном составе маточного раствора ($K_2Mg(SO_4)_2 + NaCl + KCl$).

Результаты ряда опытов показали, что более благоприятные выходы концентрата получаются при периодической загрузке реагента. Реагент добавлялся обычно в два приема. После первого добавления производилась агитация 3 мин. и флотация 3 мин., затем еще добавлялся реагент с агитацией в 1 мин. и последующей флотацией 2 мин. Концентраты собирались вместе или порознь.

На основании этих опытов (табл. 3) установлено, что с данным реагентом можно без затруднений получать хвосты с содержанием $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в 4% и даже значительно ниже (оп. № 5).

Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрате получается несколько выше, чем при контакте, несмотря на менее благоприятные условия для этого, а именно более высокую флокуляцию и флотуемость $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Однократная перефлотация суммового концентрата (оп. № 3), без добавления флотореагента, значительно повышает содержание в нем $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Смесь $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ с сильвинитовой рудой дает результаты, аналогичные смеси с чистыми хлоридами Na и K. Этот опыт также дает общую картину повышения выноса хлоридов в концентрат вместе с $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ по мере продолжения флотации. Однако, когда содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в хвостах очень малое (как в оп. № 5), флотации хлоридов при новом добавлении реагента (сульфонафтенновые кислоты) не происходит, но можно постепенно набирать в концентрат кристаллы их, увлекаемые пеной.

Извлечение $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрат во всех опытах получается удовлетворительное (от 90 до 98%).

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Сульфонафтеновые кислоты (в кг) на 1 т солей (75% раствор сульфонафтеновых кислот в изопропаноловом спирте)	Выход анион-группы (в %)	Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в исходной смеси (в %)	Содержание $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в продуктах флотации (в %)		Извлечение $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрат (в %)	Время флотации (в мин.)	Примечания
				концентрат	хвосты			
1	1) 0.28 2) 0.28	I 50.2	38.99	71.91	5.80	90.3	3+2	Т : Ж = 1 : 2.7. Оп. № 3 проведен на маточном растворе от оп. № 1, 2 с добавлением 0.22 кг/т реагента и перефлотацией концентрата без добавления реагента. Оп. № 4 — смесь с сильвиновой рудой, концентрат IV содержит 75.98% KCl, в хвостах от IV флотации 23.08% KCl.
2	1) 0.34 2) 0.34			II 21.1 III 33.2	38.06	86.54 54.00	4.09	
3	I 1) 0.00 II 2) 0.22	I 1) 0.00 II 2) 0.00	39.20	86.06 32.45		4.33		
4	1) 0.22 2) 0.22 3) 0.34	I 9.0 II 25.1 III 28.6		36.39	86.95 79.71 28.16		—	
	Удильный эфир серной кислоты 0.1 кг/т	IV 17.9			2.14	0.61		

V. Разделение смеси кристаллов хлоридов на составные компоненты

После выделения $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрат разделение $NaCl + KCl$ может быть осуществлено при применении в качестве флотореагентов соответствующих эфирно-серных кислот, так как при реагенте типа R — COOH флотация хлоридов щелочных металлов полностью отсутствует, если в растворе имеем достаточное количество магниевой соли. Результаты могут быть получены не ниже, чем при разделении сильвиновой руды без добавления магниевых солей.

VI. Расход реагентов

Расход реагентов, указываемый в приводимых опытах по выделению калийно-магниевого сульфата, — только показатель концентрации реагента для получения соответствующего эффекта флотации. Опыт повторного применения маточных растворов для флотации (оп. № 3, табл. 3) показал, что реагент в основном остается неизрасходованным и для успешной флотации новой порции солей требуется весьма небольшое добавление его.

Выводы

1. Установлена возможность отделения по методу флотации калийно-магниевого сульфата от хлоридов Na и K.
2. Для данной системы установлены реагенты, при применении которых имеем флотацию только двойного сульфата при полном отсутствии флотации хлоридов.
3. Для отделения калийно-магниевого сульфата от хлоридов могут быть применены реагенты:
 - а) асидол, при котором получаем весьма хорошие концентраты по содержанию $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, но менее удовлетворительные по извлечению,
 - б) контакт и сульфонафтеновые кислоты, которые дают более высокие результаты по извлечению, но по содержанию $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ в концентрате значительно уступают асидолу.

4. При флотационном разделении указанных солей требуется определенная концентрация реагентов (первоначальный расход реагентов), повторное же применение растворов для разделения новых порций солей требует небольшого добавления реагента для компенсации убыли, происходящей в основном за счет вторичных факторов при процессе флотации.

5. Хлориды Na и K, после отделения $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, могут быть разделены на составные компоненты с высокомолекулярным (R не ниже C_8H_{17}) реагентом типа $R-O-SO_3H$.

Поступило в Редакцию
2 февраля 1939 г.

SÉPARATION DU MÉLANGE DE CRISTAUX DE $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + NaCl + KCl$ AU MOYEN DU PROCÉDÉ DE FLOTTEMENT

S. A. Kuzin

La possibilité de la séparation du mélange de cristaux de $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + NaCl + KCl$ est basée sur le fait du flottement se produisant dans le mélange donné pour $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ seulement, vu qu'avec certains réactifs une concentration considérable du sel de magnésium dans l'eau-mère peut complètement supprimer le flottement des cristaux de NaCl et de KCl.

Du nombre des réactifs du type de $R-COOH$ on peut employer avec succès les acides naphténiques (le chlorhydrate de bétaine) ainsi que leurs dérivés sulfonés (les acides sulfonaphténiques), et les produits de la purification par l'acide sulfurique des huiles de graissage avec addition de réactifs formant écume.

Les meilleurs résultats pour la teneur en $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans le concentrat sont donnés par le chlorhydrate de bétaine; les autres réactifs donnent une plus forte extraction de $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ avec sa teneur dans le concentrat réduite du fait de l'entraînement mécanique des chlorures par l'écume.

Le mélange des chlorures de Na et de K peut être divisé après le dégagement de $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ avec un réactif à poids moléculaire élevé du type de $R-O-SO_3H$.