

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ МЕДИ

О. К. Кудра

Всеукраинская академия наук. Институт химии

В с т у п л е н и е

При исследовании причин, влияющих на рост и образование дендритов при электролизе водных растворов сернистого кадмия, производимом автором в 1932 г., одним из основных вопросов был подбор формы катода. Обычная форма, в виде прямоугольной пластинки, не подходила в виду неравномерного распределения на ней при электролизе плотности тока, очень сильно влияющей на образование дендритов. Наибольшая плотность тока приходится, как известно, на углы пластинки, и она будет тем больше, чем острее углы. А так как технически почти невозможно и выполнить электроды с одинаково острыми углами и краями, то и сравнимые результаты в ряде ванн, при работе с такими электродами, получить невозможно. В связи с этим пришлось остановиться на цилиндрической, с закруглением на конце, форме катодов, дающей более равномерную плотность тока по всей поверхности электрода, особенно при соответствующем положении и форме анода.

При электролизе растворов слабых концентраций, с описанными электродами, было замечено, при больших плотностях тока, выделение металлического кадмия в виде черной, рыхлой массы. Явление образования губчатых, серых или черных осадков при электролизе слабых растворов солей многих металлов, при больших плотностях тока, известно давно и не являлось неожиданностью, но весьма интересным был тот факт, что появление черни наступало не сразу, а через несколько секунд после включения тока. В продолжение же этих нескольких секунд выделялся гладкий, блестящий слой металла, после чего катод вдруг весь чернел. Момент почернения катода совпадал почти полностью с изменением вольтажа на клеммах ванны. Это изменение наступало тоже в один момент. При этом "стрелка" вольтметра описывала резкий скачок на несколько десятых вольт. Время до появления черни изменялось с изменением плотности тока, причем для определенной плотности оставалось величиной постоянной для данной концентрации.

Предварительные опыты с солями меди, цинка, серебра и некоторых других металлов показали, что и они дают аналогичный эффект. Это привело к мысли более детально изучить наблюдаемое явление, с целью применения его, в первую очередь, для быстрых количественных определений, для чего, главным образом, и было предпринято настоящее исследование.

Методика и препараты

Работа была проведена с растворами солей меди. Препараты брались химически чистые для анализа. Отдельно исследовалось влияние примесей. Кроме того были проделаны контрольные опыты с Кальбаумовским $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ "Zur Analyse mit Garantieschein".

Методика работы довольно проста. В химический стаканчик емкостью в 100 см³ наливался испытуемый раствор. В раствор почти посреди стакана погружалась платиновая в 1,5 мм диаметром проволока, служившая катодом. Анод медный, спиральный или в виде рамы (см. рис. 1) находился у стенок стакана, окружая катод со всех сторон и создавая, таким образом, условия для равномерной плотности тока по всей длине последнего.

Если брать анод в виде стержня или даже пластинки, то, будучи расположенным только с одной стороны катода, а не в обхват, он может быть причиной неодинаковой плотности тока на катоде, особенно если последний имеет большой диаметр. В опытах, произведенных при таком расположении, чернь появлялась только со стороны, обращенной к аноду, что свидетельствует о большей плотности тока с этой и меньшей с обратной стороны. Катоды малого диаметра 1—2 мм обычно покрываются чернью со всех сторон, даже при таком расположении, что говорит за сравнительно равномерную плотность тока; однако и в таких случаях описанная конструкция анода больше гарантирует равномерность плотности тока. Схема соединения и расположения приборов была такова, что переключателем можно было менять в ванне направление тока, давая возможность анодно растворять выделенный на катоде металл и, не вынимая электродов, производить ряд измерений. В амперметре и вольтметре при этом направление тока не менялось. Реостатом регулировалась сила, а следовательно, и плотность тока на катоде, так как последний был погружен на постоянную глубину в электролит. По включении тока наблюдалось

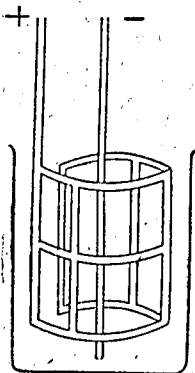


Рис. 1.

за выделением металла, регистрировался довольно резкий момент изменения цвета катода секундомером, после чего включением обратного тока переводился в раствор выделенный на катоде металл и опыт повторялся или в прежних или в измененных условиях. Стакан помещался в небольшой термостат для поддержания постоянной температуры.

Предварительное выяснение условий, влияющих на эффект

Первые опыты имели целью выяснить влияние анодной плотности и связанного с ней изменения вольтажа на клеммах ванны. Производилось это погружением анода на разную глубину. При этом, при одинаковой силе тока нужно было брать разный вольтаж на клеммах. Табл. 1 показывает, что время τ до момента изменения цвета осадка остается без перемен.

В следующих опытах менялся материал и размер анода. Табл. 2 показывает, что и тут время τ остается постоянным.

Другие металлы для анода не брались, так как анодное растворение их могло загрязнить раствор.

Проверялось еще — не влияет ли на эффект абсолютная величина поверхности катода. Опыты с катодами разного диаметра ($d = 1,5$ мм и $d = 6$ мм), погруженными на одинаковую глубину в раствор, давали одинаковые результаты при одинаковых плотностях тока, а это указывает, что абсолютная величина поверхности катода не оказывает влияния. Не влияет также и время стояния электролита. Исследуется ли свежий раствор сразу после приготовления или простоявший несколько дней — результаты получаются одинаковыми. Оказывает влияние на эффект концентрации раствора, плотность тока на катоде и температура. С повышением температуры время до появления

ТАБЛИЦА 1

№	Ампераж	Вольтаж на клеммах	Время секунд
1	0,258	6,48	1,6
2	0,258	9,75	1,6
3	0,258	15	1,6

черни¹ увеличивается. Перемешивание раствора во время электролиза тоже увеличивает время до момента появления черни. При сильном помешивании можно даже вовсе не получать черни, а выделять гладкий металл при плотностях тока, соот-

ТАБЛИЦА 2

№	Материал анода	Размеры	Ампераж	Время сек.
1	Платинов. проволока	$d = 1,5 \text{ мм}; l = 50 \text{ мм}$	0,13	5
2	Мелный стержень	$d = 6 \text{ мм}; l = 15 \text{ мм}$	0,13	5
3	Медная пластинка	$40 \times 20 \text{ мм}$	0,13	5

ветствующих выделению губчатого черного металла. При этих же плотностях можно получить гладкий, плотный осадок также и другим способом. Если, допустим, до появления черни необходимо τ секунд, то, включая ток на время τ секунд, допустим $(\tau - 2)$ секунды, и затем выключая на секунд 10 и включая снова на $(\tau - 2)$ секунды, затем опять выключая и т. д., можно выделить значительный слой гладкого металла.

Опыты с растворами сернокислой меди

По выяснении условий, влияющих или не влияющих на наблюдаемый эффект, был исследован ряд растворов сернокислой меди для выяснения возможности определения концентраций в зависимости от плотности тока и времени до появления черни. Температура как фактор, влияющий на эффект, держалась для всех опытов постоянной, 10° . Катод — платиновая проволока в 1,5 мм диаметром — погружался во всех опытах на 45 мм в раствор. Поверхность его, таким образом, равна 212 мм^2 . Полученные данные собраны в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

№	C г в 100 см ³	Сила тока мА	Плотн. тока σ	Время τ сек.	№	C г в 100 см ³	Сила тока мА	Плотн. тока σ	Время τ сек.
1	3,98	78	0,368	9,2	21	10,02	184	0,848	6,0
2	3,98	82	0,387	8,0	22	10,02	199	0,939	5,1
3	3,98	85	0,401	7,3	23	10,02	206	0,972	5,0
4	3,98	95	0,448	6,0	24	10,02	212	1,000	4,9
5	3,98	145	0,684	2,4	25	10,02	220	1,040	4,2
6	3,98	175	0,826	1,8	26	10,02	238	1,123	3,6
7	6,00	90	0,425	10,3	27	10,07	163	0,769	8,1
8	6,00	130	0,613	5,0	28	10,07	185	0,873	6,4
9	6,00	150	0,700	3,8	29	10,07	223	1,050	4,3
10	7,99	94	0,443	15,8	30	10,07	267	1,260	3,2
11	7,99	104	0,491	12,0	31	11,93	128	0,604	20,2
12	7,99	109	0,514	11,0	32	11,93	138	0,651	18,2
13	7,99	119	0,561	9,6	33	11,93	151	0,712	14,8
14	7,99	130	0,613	7,8	34	11,93	156	0,736	13,3
15	7,99	147	0,693	6,0	35	11,93	190	0,896	8,5
16	7,99	172	0,811	4,3	36	11,93	208	0,981	7,4
17	10,02	138	0,651	10,6	37	11,93	230	1,085	6,2
18	10,02	143	0,675	9,9	38	11,93	252	1,190	4,7
19	10,02	164	0,774	7,4	39	11,93	305	1,440	3,3
20	10,02	176	0,830	7,0	40	11,93	426	2,010	1,6

¹ Рыхлый, губчатый осадок меди фактически имеет не черный, а темнокоричневый цвет; но при наблюдении в растворе он кажется черным.

Уже при внимательном рассмотрении таблицы легко установить, что с одной стороны время до появления черни τ в пределах одной концентрации тем больше, чем меньше плотность тока σ , с другой стороны, при приблизительно одинаковых плотностях, наблюдается постоянный рост величины τ с концентрацией C , равно как и получение примерно одинаковых τ требует повышения плотности тока σ с повышением концентрации. Значительно яснее, однако, получается картина при построении по полученным данным диаграммы (см. рис. 2). По оси абсцисс здесь отложены значения плотности тока σ в миллиамперах на квадратный миллиметр, по оси ординат — время τ в секундах. Все точки, как видно из рис., укладываются в ряд плавных кривых, напоминающих по виду равносторонние гиперболы. Каждой из исследованных концентраций соответствует определенная кривая на графике. Чем больше концентрация, тем выше лежит соответствующая ей кривая. Средним между двумя данными концентрациями отвечает также среднее место между кривыми, характеризующими данные концентрации.

Таким образом, по заранее составленным графикам можно было бы определять концентрации испытуемых растворов. Достаточно определить время τ для данной плотности σ и найти на графике точку, соответствующую найденным величинам.

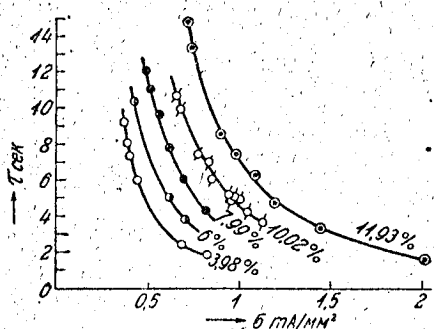


Рис. 2.

Ее место между линиями, относящимися к известным концентрациям, определяет концентрацию испытуемого раствора. Если, допустим, точка попадает как раз посередине между линиями 6 и 8%, то значит мы имеем 7% раствор. График можно разбить и на десятые доли процентов и, таким образом, повысить точность. Кроме того, можно сделать несколько определений при разных значениях σ и τ и брать среднее значение. Однако составить рабочие графики с точным масштабом непосредственно из экспериментальных данных потребовало бы исследования большого количества растворов в пределах широких концентраций, поэтому желательно было бы найти те закономерности, по которым изменяется расположение кривых, для

того чтобы по полученным экспериментально из нескольких концентраций растворов константам можно было бы составить диаграммы, высчитав положение точек кривых по соответствующим формулам. К этому главным образом и сводилось дальнейшее исследование в этой области.

Как уже упоминалось, характер кривых напоминает равносторонние гиперболы. Однако произведение $\sigma\tau$ в пределах определенной концентрации не является постоянным, как это должно быть для гипербол. Оно растет с увеличением времени τ . Таким образом здесь имеет место более сложная зависимость. Если допустить, что гладкий металл выделяется на катоде до тех пор, пока концентрация C катионов у катода не снизится до какой-то строго определенной величины C_0 , при которой уже начинает выделяться рыхлый металл (чернь), с другой стороны, что при включении тока выделяются сразу только близлежащие к электроду ионы и притом расположенные не дальше определенного расстояния h , то очевидно количество выделенного гладкого металла на элементе поверхности q будет $(C - C_0)qh$, и это количество должно по 1-му закону Фарадея равняться $K\sigma q\tau$, где K — фактор пропорциональности. Полученное выражение:

$$(C - C_0)qh = K\sigma q\tau$$

или

$$(C - C_0)h = K\sigma\tau$$

указывает, что для постоянной концентрации C , с увеличением плотности тока на катоде, время τ должно уменьшаться, и так как количество ионов, которые должны

быть выделены из каждого элемента объема qh для доведения концентрации до C_0 , постоянно, то и σ должно быть постоянно, т. е. уравнение должно иметь вид гиперболы. Однако по мере увеличения τ при уменьшении плотности тока в силу диффузии проникает к катоду часть ионов, находившихся за пределами зоны выделения, определяемой величиной h ; причем количество их будет тем больше, чем больше будет τ . С другой стороны и сама величина h очевидно не может быть строго постоянной, и уравнение поэтому принимает более сложный вид. Все же если на время оставить отклонения и принять полученное уравнение

$$(C - C_0)h = K\sigma\tau,$$

то в пределах одной концентрации σ должно быть постоянным и значит

$$\lg \sigma + \lg \tau = \text{const},$$

т. е. логарифмы полученных значений σ и τ должны укладываться в прямую с наклоном в 45° .

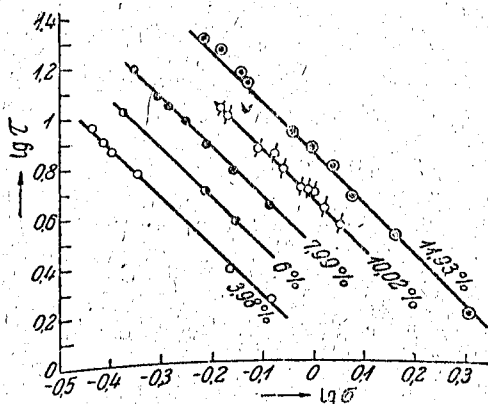


Рис. 3.

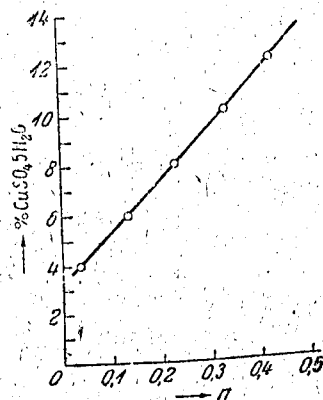


Рис. 4.

Какова же действительная зависимость между логарифмами найденных величин. Приведенная диаграмма (рис. 3) устанавливает вполне ясную прямолинейную зависимость $\lg \sigma$ и $\lg \tau$, хотя угол наклона иной, и поэтому в уравнение необходимо поставить коэффициент при одном из переменных, что приведет к уравнению вида:

$$\lg \sigma = m \lg \tau + n.$$

Так как на графике линии, относящиеся к разным концентрациям, имеют одинаковый наклон, т. е. одинаковый коэффициент m , то очевидно лишь величина n , свободный член, должен характеризовать концентрации растворов. С целью проверки этого предположения и определения характера зависимости величин C и n был составлен новый график (см. рис. 4), устанавливающий прямолинейную зависимость между этими величинами. Таким образом, приведенные данные вполне разрешают задачу, поставленную в основу данного исследования. Если

$$C = an + b,$$

то, так как

$$n = \lg \sigma - m \lg \tau$$

$$C = a(\lg \sigma - m \lg \tau) + b = a \lg \sigma - am \lg \tau + b.$$

Одним словом, зависимости концентрации от найденных величин σ и τ можно придать такую простую форму:

$$C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma,$$

где α , β и γ — постоянные величины, могущие быть определенными из 3 уравнений по экспериментальным данным.

Таким образом, можно с одной стороны производить вычисления концентраций испытуемых растворов непосредственно по формуле, с другой стороны рассчитать ход кривых для разных концентраций на рабочей $\sigma\tau$ -диаграмме и пользоваться последней для быстрых количественных определений. Удобство того или другого способа может диктоваться местными условиями. Наличие массовых однообразных

ТАБЛИЦА 4

№	C % фактич.	C % высчитанное	% ошибка
1	3,98	4,06	2
2	6,00	6,02	0,3
3	7,99	7,98	0,12
4	10,02	10,06	0,4
5	11,93	11,92	0,09

анализов, допустим в условиях фабрично-заводского контроля, дает преимущество графическому методу. При небольшом же количестве анализов можно прибегать к расчетам по формуле. Во всяком случае и тот и другой метод отнимет ничтожно малое время по сравнению с обычными аналитическими определениями. Для проверки правильности выведенной формулы были сделаны расчеты концентраций исследованных растворов, содержащих CuSO_4 в которых было известно. Постоянные α , β и γ определялись из данных диаграммы ($\lg \sigma \cdot \lg \tau$). Если вести расчет на процентное содержание (вернее колич. граммов в 100 см³), то $\alpha = 2,05$, $\beta = 9,93$ и $\gamma = 3,49$. В табл. 4 сопоставлены полученные результаты с истинными концентрациями.

Собранные числа вполне подтверждают правильность формулы.

Опыты с другими соединениями меди

Из других солей были испытаны $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ и аммиачный комплекс. Слишком малая растворимость соединений органических кислот ограничила количество объектов. Но и из испытанных соединений не все дали положительные результаты. Интенсивная, темносиняя окраска аммиачного комплекса мешала

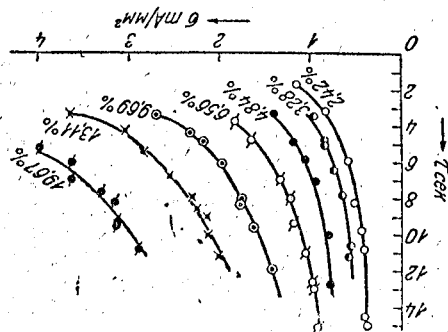


Рис. 5.

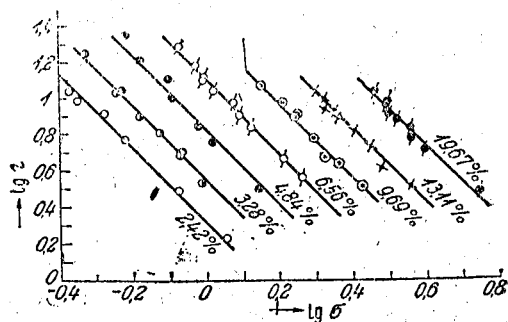


ТАБЛИЦА 5

№	С г в 100 см ³	Сила тока mA	Пл. тока г	Время τ	lg α	lg τ
1	2,42	85	0,401	15,0	— 0,3969	1,1761
2	2,42	87	0,410	14,5	— 0,3868	1,1614
3	2,42	90	0,425	10,8	— 0,3721	1,0334
4	2,42	95	0,448	9,8	— 0,3486	0,9912
5	2,42	112	0,528	8,2	— 0,2771	0,9138
6	2,42	127	0,599	5,9	— 0,2225	0,7709
7	2,42	178	0,840	3,1	— 0,0759	0,4914
8	2,42	241	1,140	1,7	— 0,0557	0,2304
9	3,28	101	0,476	17,9	— 0,3220	1,2529
10	3,28	121	0,571	10,6	— 0,2435	1,0253
11	3,28	126	0,593	11,2	— 0,2269	1,0492
12	3,28	136	0,655	7,8	— 0,1828	0,8921
13	3,28	158	0,745	6,4	— 0,1276	0,8062
14	3,28	179	0,845	4,9	— 0,0734	0,6902
15	3,28	182	0,859	5,0	— 0,0662	0,6990
16	3,28	205	0,967	3,4	— 0,0145	0,5315
17	4,84	129	0,609	22,4	— 0,2157	1,3502
18	4,84	141	0,665	16,1	— 0,1771	1,2068
19	4,84	168	0,793	12,8	— 0,1010	1,1072
20	4,84	170	0,802	10,0	— 0,0959	1,0000
21	4,84	201	0,948	7,0	— 0,0231	0,8451
22	4,84	222	1,050	5,8	— 0,0201	0,7634
23	4,84	253	1,190	4,8	— 0,0768	0,6812
24	4,84	296	1,400	3,2	— 0,1450	0,5051
25	6,56	180	0,849	19,2	— 0,0710	1,2833
26	6,56	198	0,934	15,1	— 0,0296	1,1790
27	6,56	208	0,981	12,6	— 0,0082	1,1004
28	6,56	208	0,981	13,0	— 0,0082	1,1139
29	6,56	223	1,050	11,0	— 0,0220	1,0414
30	6,56	252	1,190	9,4	— 0,0751	0,9731
31	6,56	261	1,230	8,0	— 0,0903	0,9031
32	6,56	281	1,325	6,9	— 0,1224	0,8388
33	6,56	347	1,640	4,7	— 0,2140	0,6721
34	6,56	387	1,825	3,7	— 0,2614	0,5682
35	9,69	301	1,420	11,9	— 0,1523	1,0755
36	9,69	347	1,630	9,6	— 0,2140	0,9823
37	9,69	375	1,770	8,0	— 0,2477	0,9031
38	9,69	378	1,780	8,3	— 0,2512	0,9191
39	9,69	418	1,970	6,0	— 0,2949	0,7782
40	9,69	452	2,180	4,8	— 0,3288	0,6812
41	9,69	493	2,325	4,4	— 0,3665	0,6435
42	9,69	570	2,690	3,3	— 0,4296	0,5185
43	13,11	427	2,010	11,2	— 0,3041	1,0492
44	13,11	449	2,120	10,0	— 0,3259	1,0000
45	13,11	454	2,140	9,0	— 0,3308	0,9542
46	13,11	477	2,250	8,6	— 0,3522	0,9345
47	13,11	488	2,300	8,0	— 0,3621	0,9031
48	13,11	540	2,550	8,7	— 0,4061	0,8261
49	13,11	599	2,830	5,4	— 0,4511	0,7324
50	13,11	642	3,030	4,2	— 0,4812	0,6232
51	13,11	767	3,620	3,3	— 0,5585	0,5185
52	19,67	615	2,900	10,8	— 0,4626	1,0334
53	19,67	663	3,130	9,3	— 0,4952	0,9685
54	19,67	665	3,140	9,5	— 0,4965	0,9777
55	19,67	669	3,160	8,2	— 0,4991	0,9138
56	19,67	705	3,300	7,6	— 0,5219	0,8808
57	19,67	770	3,630	6,9	— 0,5602	0,8388
58	19,67	770	3,630	6,0	— 0,5602	0,7782
59	19,67	843	3,980	5,2	— 0,5995	0,7160
60	19,67	1180	5,570	3,0	— 0,7456	0,4771

получить блестящий слой, при самой ничтожной силе тока. Двухлористая медь и нитрат давали эффект, аналогичный сульфату. Хорошая растворимость этих солей позволила исследовать их значительно шире в смысле пределов концентраций. Хлористая медь, например, от 2 до 20%, а азотнокислая даже до 30%. Правда, последняя концентрация давала значительные отклонения от приведенных ниже формул, однако сам факт получения рыхлых губчатых осадков из концентрированных, почти насыщенных растворов, является небезынтересным. В табл. 5 собраны результаты исследования $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ТАБЛИЦА 6

№	C% фактич.	C% высчитанное	% ошибка
1	2,42	2,49	2,89
2	3,28	3,27	0,3
3	4,84	4,69	3,1
4	6,56	6,53	0,46
5	9,69	9,47	2,32
6	13,11	12,97	1,07
7	19,67	19,25	2,18

зависимость τ от σ дает ряд кривых, каждая из которых, как и в предыдущем случае, относится к определенной концентрации (см. рис. 5).

Что касается логарифмической диаграммы, то и здесь имеется полная аналогия с диаграммой для CuSO_4 ; причем наклон прямых такой же, как и в предыдущем случае (см. рис. 6).

Однако зависимость свободного члена n в формуле $\lg \sigma = m \lg \tau + n$ от концентрации раствора не прямолинейна, как в случае сульфата. Приведенный график (см. рис. 7) показывает, что если брать концентрации до 7%, то линия близка к прямой; при более концентрированных растворах получается резкий подъем линии. Если откладывать по оси ординат не концентрации C , а $\lg C$, то получается прямолинейная зависимость даже в больших интервалах концентраций. Следовательно, для того чтобы формула охватила все концентрации, необходимо брать вместо концентраций C значения их логарифмов:

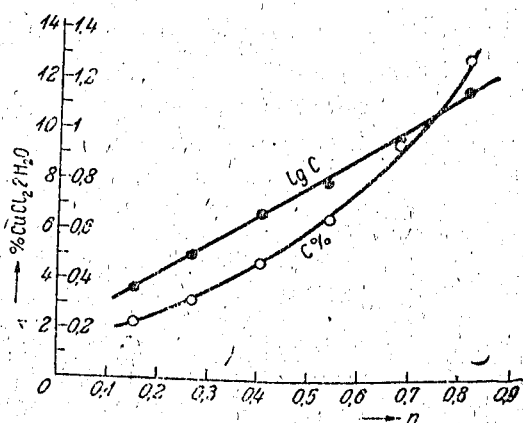


Рис. 7.

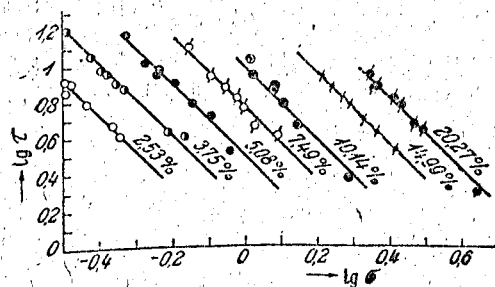


Рис. 8.

$$\lg C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma.$$

Определив коэффициенты α , β и γ из графика аналогично предыдущему и подставив их значения ($\alpha = 1,11$; $\beta = 0,526$; $\gamma = 0,2316$) в формулу, делаем расчет концентраций исследованных растворов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В табл. 6 сделаны сопоставления концентраций, высчитанных по формуле, с истинными.

Как видно из табл. 6, результаты получаются довольно удовлетворительные.

Большой числовой материал полученный при исследовании растворов азотнокислой меди, не приводится из соображения экономии места. Данные принципиально не отличаются от предыдущих.

Подобно тому, как и в случае CuSO_4 и CuCl_2 зависимость между σ и τ напоминает вид равносторонних гипербол. Зависимость между логарифмами указанных величин тоже прямолинейна; причем наклон линий такой же, как и в случае растворов CuSO_4 и CuCl_2 (см. рис. 8).

Влияние примесей

Для выяснения влияния примесей на эффект был проделан ряд опытов с добавками как электролитов, так и неэлектролитов. Опыты имели чисто качественный характер. Добавлялись такие соединения: Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , KCl , NH_4NO_3 , уксуснокислый натр, спирт, сахар, уксусная кислота, пикриновая кислота, фенол, анилин и желатина. Как правило, большинство примесей влияет таким образом, что при неизменной плотности тока время τ уменьшается; причем это уменьшение тем больше, чем концентрированнее раствор медной соли и чем больше количество примесей. Слабые растворы менее чувствительны к добавкам. Уксусная кислота, фенол и желатина не влияют даже в концентрированных растворах. Не влияют также на время τ аммиачные соли (NH_4NO_3), однако, при электролизе через определенное время τ вместо черни на катоде выделяется осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Из исследованных добавок лишь одна пикриновая кислота увеличивает время τ .

Заключение

Непосредственной целью настоящей работы было выяснение возможности применения нового электрохимического метода быстрого количественного анализа, основанного на установлении зависимости между плотностью тока при электролизе, концентрацией раствора и временем изменения цвета и характера катодного осадка. Приведенный довольно значительный экспериментальный материал и его дальнейшая математическая обработка указывают на положительное разрешение поставленной задачи. Сравнительно большие отклонения отдельных определений сглаживаются при получении средних чисел из нескольких определений. Повышение точности отдельного определения может быть осуществлено при устранении влияющих на эффект причин, которым в данном исследовании не было уделено достаточного внимания, так как главной целью, как уже отмечалось, было выяснение самой возможности применения метода. Полная неподвижность установки и постоянство температуры являются основными моментами, необходимыми для повышения точности. Объяснение причин вызывающих эффект, на котором основан сам метод, — оставлено до накопления большего экспериментального материала. Выработка приемов исследования отдельных объектов (сплавы, смеси и прочее) также не вошла в задачи настоящего исследования и явится продолжением работы в данной области. Основное преимущество данного метода — его быстрота определений. При наличии готовой установки, которая тоже не отличается большой сложностью, определение концентрации готового раствора без расчетов отнимает несколько секунд. Расчеты тоже не отнимают много времени, однако из выведенных формул можно составить диаграмму, по которой можно определять концентрации сразу же по данным σ и τ без расчетов, по графику. Из формулы:

$$\lg C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma$$

имеем

$$\frac{\lg C - \gamma}{\alpha} = \lg \sigma + \frac{\beta}{\alpha} \lg \tau$$

или

$$\frac{\lg C}{\alpha} - \frac{\gamma}{\alpha} = \lg' \sigma + \lg \tau^{\frac{\beta}{\alpha}}.$$

Обозначив отношение постоянных величин $-\frac{\gamma}{\alpha}$ через $\lg K$, имеем

$$\lg C^{\frac{1}{\alpha}} + \lg K = \lg \left(\sigma \tau^{\frac{\beta}{\alpha}} \right)$$

или

$$\lg \left(KC^{\frac{1}{\alpha}} \right) = \lg \left(\sigma \tau^{\frac{\beta}{\alpha}} \right);$$

откуда

$$KC^{\frac{1}{\alpha}} = \sigma \tau^{\frac{\beta}{\alpha}}$$

и

$$\sigma = KC^{\frac{1}{\alpha}} \tau^{-\frac{\beta}{\alpha}}.$$

Для любой заданной концентрации величина $KC^{\frac{1}{\alpha}}$ постоянна. Обозначив для отдельных концентраций 1% , 2% , 3% , ..., $n\%$ эту величину через $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$, получаем

$$\sigma = K_1 \tau^{-\frac{\beta}{\alpha}}; \quad \sigma = K_2 \tau^{-\frac{\beta}{\alpha}}; \quad \dots; \quad \sigma = K_n \tau^{-\frac{\beta}{\alpha}}.$$

Из этих формул, подставляя произвольные значения τ , можно найти соответствующие им значения σ и построить ряд кривых, отвечающих определенным концентрациям. Полученной таким образом ст. диаграммой можно пользоваться как рабочим графиком для определений концентраций растворов чисто графически по плотности тока σ и времени τ необходимом до изменения цвета катодного осадка.

Несомненно, разработка приведенного метода в смысле уточнения и применения к отдельным случаям потребует не мало труда и времени, однако быстрота определений и простота метода являются слишком заманчивыми. Помимо этого, накопление опытных данных в этой области может пролить свет на теорию растворов и катодных процессов при электролизе и объяснить причины образования губчатых осадков.

Выводы

1. Было замечено, что выделение губчатых черных металлических осадков при электролизе, при больших плотностях тока, при определенной форме катода, наступает не сразу, а через некоторое время τ , измеряемое секундами и остающееся постоянным для данной концентрации раствора при постоянной плотности тока.
2. С целью выяснения возможности использования замеченного явления для быстрых количественных определений растворов солей меди, были исследованы растворы CuSO_4 , CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.
3. Установлена математическая зависимость, связывающая концентрации C , плотности тока σ и время τ , выраженная формулой

$$\lg C = \alpha \lg \sigma + \beta \lg \tau + \gamma.$$

Поступило в Редакцию
15 декабря 1933 г.