

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО СИЛЕ ТОКА В ЗАМКНУТОЙ ЦЕПИ. I

Б. А. Рашкован

Из Физико-химической лаборатории Украинского Центрального института гигиены труда и профзаболеваний, Харьков

При проведении санитарно-химических исследований обычно приходится иметь дело с определением очень малых количеств вещества (доли миллиграмма).

Для определения таких количеств непригодны обычные титрометрические методы. Из электрохимических методов некоторое применение получили определения по электропроводности. Попытки приложить другие электрохимические методы к практике санитарно-химических определений пока не дали результатов, несмотря на то, что эти методы значительно усовершенствованы (в смысле избирательности, чувствительности и точности).

Потенциометрические методы титрования обычно не могут быть применены для определения малых количеств (доли миллиграмма), ибо довольно часто ошибка титрования, сама по себе, выражается долями миллиграмма. Метод определения концентраций ионов по электродвижущей силе, получивший широкое применение в практике для определения рН (для определения концентраций других ионов, как известно, аналитические лаборатории его не применяют) также не применяется, ибо кроме своей громоздкости (даже при применении выпускаемых в настоящее время компактных потенциометров) он дает для малых концентраций большую относительную ошибку.

Общим недостатком электрохимических методов является некоторая их громоздкость (и наличие различных источников ошибок), что делает их иногда ненадежными в руках среднего работника практика.

Чаще всего при определении малых концентраций прибегают к колориметрическим методам. Эти методы, в особенности визуальные, субъективны; они отличаются большой чувствительностью, но дают сравнительно большую относительную ошибку.

В этой работе сделана попытка дать способ анализа малых количеств, основанный на зависимости между концентрацией и электродвижущей силой по силе тока в замкнутой цепи.

Цепь состоит из двух различных металлических электродов, погруженных в исследуемый раствор и присоединенных к гальванометру. Шкала гальванометра прокалибрована в весовых единицах исследуемого вещества. Каждая калибровочная кривая соответствует определенному расстоянию между электродами. Такой способ анализа, как видно из дальнейшего, прост и отличается достаточной чувствительностью и точностью.

Известно, что при погружении в раствор одного и того же электролита двух электродов из разных металлов мы получаем некоторую разность потенциалов, которая зависит от концентрации электролита и электролитической упругости растворения металлов; если такой элемент замкнуть через гальванометр с небольшим сопротивлением, то обычно в первый момент стрелка гальванометра делает скачок, а затем более или менее быстро (в зависимости от природы растворенного электролита), начинает спадать к нулю. Если бы удалось добиться, чтобы в такой цепи устанавливалась постоянная разность потенциалов, т. е. чтобы стрелка гальванометра после скачка оставалась неподвижной (при данных условиях), то, проградуировав шкалу гальванометра на разные концентрации электролита, мы могли бы очень быстро производить количественный анализ без титрования, пользуясь для определения только показаниями гальванометра. Из ряда испытанных нами электролитов (некоторые соли тяжелых, щелочно-

земельных и щелочных металлов) оказалось, что систему, удовлетворяющую таким требованиям, можно получить, если применять в качестве электролита растворы солей серебра или ртути. Если погрузить в раствор азотнокислого серебра или хлорной ртути два электрода из разных металлов и полученный элемент замкнуть через гальванометр, то стрелка гальванометра после скачка остается практически неподвижной в течение 30—40 минут. Для данной пары металлов, при прочих равных условиях, существует строгая зависимость между отклонением стрелки гальванометра (силой тока в замкнутой цепи) и концентрацией азотнокислого серебра. Это дает возможность построить график для количественного определения азотнокислого серебра. Оказалось также, что даже те электролиты, которые сами по себе вызывают очень быструю поляризацию электродов (например KNO_3), в присутствии азотнокислого серебра ведут себя, как раствор азотнокислого серебра эквивалентный смеси. т. е. в такой замкнутой цепи устанавливается постоянная сила тока, вызывающая отклонение стрелки гальванометра приблизительно эквивалентное сумме обоих электролитов. Для смесей эквивалентных количеств азотнокислого серебра с нитратами калия, натрия, аммония, кальция, стронция, бария, кобальта, никеля, цинка и алюминия, при расстоянии между электродами от 20 до 100 мм и при температуре 30° максимальное отклонение от этого правила равно $+4$ и -6% . Если же учесть изменение внутреннего сопротивления элемента, которое зависит от подвижности ионов, то ошибка, как будет показано ниже, сведется к долям процента.

Отклонение от этого правила уменьшается, если увеличить количество азотнокислого серебра по сравнению с нитратом.

Зная концентрацию азотнокислого серебра, можно определить суммарную концентрацию NO_3^- и вычислить концентрацию второго электролита.

Изучение зависимости между показанием гальванометра и концентрацией электролита было проведено в первую очередь для растворов азотнокислого серебра. В качестве электродов применялись ртуть и амальгамированная медная пластинка.

Анализ результатов, полученных для этой системы, показал, что между показанием гальванометра (силой тока в замкнутой цепи) и концентрацией электролита, при постоянном расстоянии между электродами и при постоянной температуре, существует следующая зависимость:

$$\lg y = a \lg x + C, \quad (1)$$

где y — показание гальванометра, x — нормальность раствора азотнокислого серебра, a и C — постоянные для данных условий.

Если сближать электроды, сохраняя постоянной концентрацию электролита и прочие условия, то для каждой концентрации мы получим следующую зависимость между показанием гальванометра и расстоянием между электродами:

$$y_n = \frac{C_1}{b + n}, \quad (2)$$

где y_n — показание гальванометра при расстоянии между электродами в n мм, C_1 и b — постоянные величины, причем C_1 — постоянная только для данной концентрации, с изменением концентрации изменится и величина C_1 .

Пользуясь уравнениями (1) и (2), можно вывести общую зависимость между показанием стрелки гальванометра (y), концентрацией электролита (x) и расстоянием между электродами (n).

Обозначим для некоторого начального состояния концентрацию электролита через x_0 , расстояние между электродами через n_0 и соответствующее им отклонение стрелки гальванометра через y_0 .

Если изменить расстояние между электродами от n_0 до n , сохраняя концентрацию электролита x_0 постоянной, то отклонение стрелки гальванометра также изменится и окажется равным некоторой новой величине y_1 . Применяя к этому случаю уравнение (1), получаем:

$$\lg y_1 = a \lg x_0 + C(n) \quad (3)$$

Если, наконец, не меняя расстояния между электродами, изменить концентрацию x_0 до x и обозначить соответствующее отклонение стрелки гальванометра через y , то для этого конечного состояния, на основании уравнения (1), получим:

$$\lg y = a \lg x + C(n). \quad (4)$$

Вычтя из (3) (4), получим:

$$\lg \frac{y_1}{y} = a \lg \frac{x_0}{x}. \quad (5)$$

Из уравнения (2) можно определить значения y_1 и y_0 :

$$y_0 = \frac{C_1}{b+n_0}; \quad y_1 = \frac{C_1}{b+n},$$

откуда

$$\frac{y_1}{y_0} = \frac{b+n_0}{b+n}.$$

Пользуясь последним уравнением, исключаем y из (5):

$$\lg \left(\frac{y_0}{y} \cdot \frac{b+n_0}{b+n} \right) = a \lg \frac{x_0}{x},$$

или

$$\lg \frac{y_0}{y} = \lg \frac{b+n}{b+n_0} + a \lg \frac{x_0}{x},$$

или

$$\lg y + \lg (b+n) - a \lg x = \lg y_0 + \lg (b+n_0) - a \lg x_0 = \text{const.}$$

В конечном результате получаем уравнение (6):

$$\lg [y(b+n)] = a \lg x + \text{const}, \quad (6)$$

которое связывает все три переменные (силу тока в замкнутой цепи, расстояние между электродами и концентрацию электролита).

На основании изложенного возникает ряд вопросов.

1. Как объяснить возникновение потенциала при соприкосновении металла с раствором чужой соли?

2. Чем объяснить, стабилизирующее действие солей серебра и ртути?

3. Чем объяснить, что смесь азотнокислого серебра с нитратами ведет себя в первом приближении как эквивалентный раствор азотнокислого серебра?

Вопросом возникновения потенциала на границе металл — раствор чужеродных ионов занимались Н. Изгарышев,¹ А. Schmidt,² А. Фрумкин,³ О. Есин,⁴ Erdey-Grucz,⁵ Болтунов;⁶ вопросом влияния нейтральных солей на величину потенциала занимались А. К. Саханов⁷ и В. А. Аркадьев.⁸

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1

Для определения мы пользовались прибором, изображенным на рис. 1.

Он состоит из пробирки 1, на дно которой налита металлическая ртуть. Пробирка окружена муфтой 2, через которую непрерывно протекает ток воды из термостата. Температура воды в муфте контролируется термометром 3. Для лучшей теплоизоляции служит воздушная муфта 4. Ртуть, налитая на дно сосуда (ртутный электрод), соединена при помощи платиновой проволоки с контактом. Вторым электродом служит амальгамированный металлический кружочек 5, навинченный на стержень 6. Верхняя плоскость кружочка 5 и стержень 6 изолированы от соприкосновения с электролитом стеклянной муфтой 7 с резиновой проклад-

кой 8. Винт 9 служит одновременно контактом для электрода 5. Этот электрод 5 при помощи подвижного стержня 10 может приближаться к ртутному электроду. Расстояние между электродами отсчитывается по шкале, помещенной на стержне 10. За нуль линейки принято показание шкалы при соприкосновении между электродами. Точная установка нуля линейки достигается винтом 11, по которому передвигается держатель 12 стержня. Ключ 13 позволяет включать гальванометр в цепь с электродами или замкнуть концы гальванометра накоротко. Трубка 14, соединенная с резиновой трубкой 15, с зажимом 16, служит для быстрого выливания жидкости из пробирки 1.

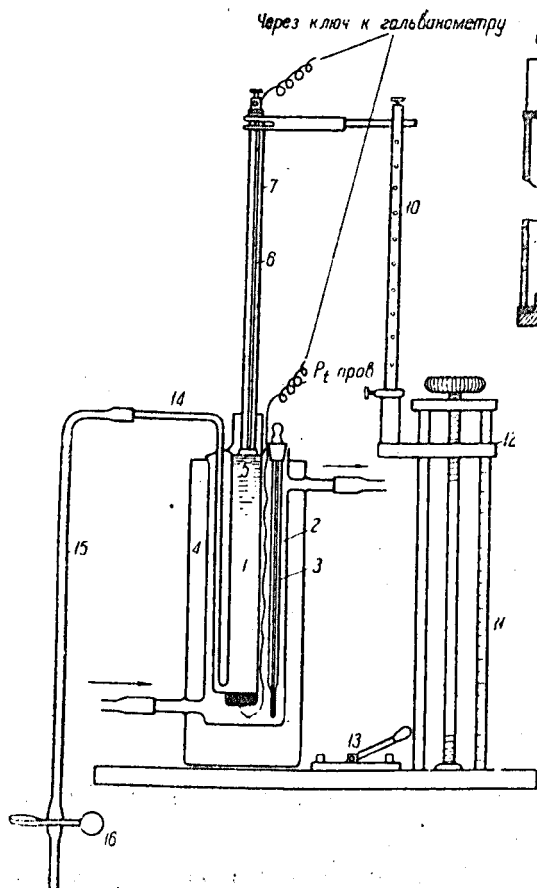


Рис. 1.

Как указывалось выше, в качестве одного электрода применялась химически чистая ртуть, а в качестве второго электрода амальгамированная металлическая пластинка. Обычно мы пользовались медной пластинкой. Такая пластинка легко амальгамируется и пригодна для употребления очень долгое время. С одним из таких электродов нами было проведено свыше четырех тысяч определений, причем этот электрод пригоден и для дальнейшего употребления. Амальгамирование медного электрода производилось погружением очищенной и обезжиренной медной пластинки в насыщенный раствор азотнокислой закиси ртути. После амальгамирования пластинка тщательно промывалась водой и вытиралась фильтровальной бумагой. Такую очистку достаточно производить для каждого нового раствора (примерно 10 определений).

Промывание азотнокислой закисью ртути производилось погружением электрода на несколько секунд в насыщенный раствор этой соли. Устройство электрода (навинчивающийся кружочек) позволяет удобно и быстро менять его.

Ниже описываются результаты, полученные для растворов азотнокислого серебра при электродах: ртуть — амальгамированная медь.

Определение

Исследуемый раствор азотнокислого серебра нагревался в термостате до определенной температуры, затем вливался в пробирку 1 и оставлялся здесь на пять минут. Через муфту 2 в это время пропускалась вода из термостата. Концентрация азотнокислого серебра изменялась от 0.00001 н. до 0.0045 н. Измерения производились при различных расстояниях между электродами. В табл. 1 и на рис. 2 приведены данные, полученные для концентраций 0.00051—0.00505 эквив. на литр. Характер зависимости остается таким же и для других изученных концентраций.

Для опытов табл. 1 применялся стрелочный гальванометр с сопротивлением в 102 Ω . Одно деление шкалы $0.86 \cdot 10^{-6}$ А.

Вертикальные ряды таблицы дают зависимость показания гальванометра от концентраций азотнокислого серебра в растворе при постоянном расстоянии между электродами. Эта же зависимость показана графически на рис. 2. На оси абсцисс нанесены нормальности растворов, на оси ординат — показания гальванометра.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость отклонения стрелки гальванометра от концентрации азотнокислого серебра и расстояния между электродами

($t = 25^\circ$)

№ п/п.	Нормаль- ность рас- творов азот- нокислого серебра	Расстояние между электродами в мм									
		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1	0.00051	11.2	12.5	14.7	16.2	19.0	22.0	28.0	35.1	50.3	82.0
2	0.00101	21.8	24.2	27.4	31.2	36.0	43.0	52.7	66.0	91.0	—
3	0.00151	31.0	34.9	39.3	45.0	52.0	61.0	74.3	91.2	—	—
4	0.00202	41.8	46.7	52.1	52.2	67.8	79.8	95.7	—	—	—
5	0.00253	51.3	57.0	63.8	72.2	82.0	94.3	—	—	—	—
6	0.00303	60.0	66.5	74.0	83.1	93.7	—	—	—	—	—
7	0.00354	69.0	76.2	84.8	94.1	—	—	—	—	—	—
8	0.00404	77.1	85.1	93.2	—	—	—	—	—	—	—
9	0.00455	84.5	92.7	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0.00505	91.7	99.2	—	—	—	—	—	—	—	—
11	0.00051	11.2	12.5	14.7	16.2	19.0	22.5	28.0	35.1	50.3	82.0

Отклонение стрелки гальванометра в делениях шкалы

Горизонтальные ряды таблицы показывают зависимость показаний гальванометра от расстояний между электродами при постоянной концентрации.

ТАБЛИЦА 2

Определение концентрации растворов азотнокислого серебра по кривым рис. 2

№ п/п.	Нормаль- ность взя- того раствора	Определена нормаль- ность	Взято мг серебра в 1 мл раствора	Определено мг серебра в 1 мл	Определено в %
1	0.00020	0.00020	0.022	0.022	100
2	0.00020	0.00019	0.022	0.021	95
3	0.00024	0.00024	0.026	0.026	100
4	0.00025	0.00024	0.027	0.026	96
5	0.00025	0.00026	0.027	0.029	104
6	0.00025	0.00026	0.027	0.029	104
7	0.00035	0.00034	0.038	0.037	97
8	0.00035	0.00035	0.038	0.038	100
9	0.00046	0.00046	0.050	0.050	100
10	0.00046	0.00044	0.050	0.048	96
11	0.00048	0.00046	0.052	0.050	96
12	0.00050	0.00051	0.054	0.055	102
13	0.00100	0.00105	0.109	0.113	105
14	0.00100	0.00097	0.109	0.105	97
15	0.00100	0.00097	0.109	0.105	97
16	0.00101	0.00101	0.109	0.109	100
17	0.00129	0.00129	0.139	0.139	100
18	0.00180	0.00129	0.140	0.139	99
19	0.00190	0.00137	0.205	0.202	99
20	0.00200	0.00201	0.216	0.217	101
21	0.00200	0.00199	0.216	0.215	100
22	0.00200	0.00197	0.216	0.213	99
23	0.00400	0.00416	0.432	0.449	104
24	0.00425	0.00425	0.460	0.460	100
25	0.00431	0.00431	0.465	0.465	100

Пользуясь кривыми рис. 2, был проведен ряд определений концентраций азотнокислого серебра для проверки воспроизводимости и точности результатов. Данные этих определений приведены в табл. 2. Концентрация определялась по вычерченным кривым.

Устройство прибора (подвижной электрод) позволяет производить определение концентраций для каждого раствора, налитого в пробирку (рис. 1), при разных расстояниях между электродами, т. е. использовать несколько кривых рис. 2 и взять среднее из полученных концентраций.

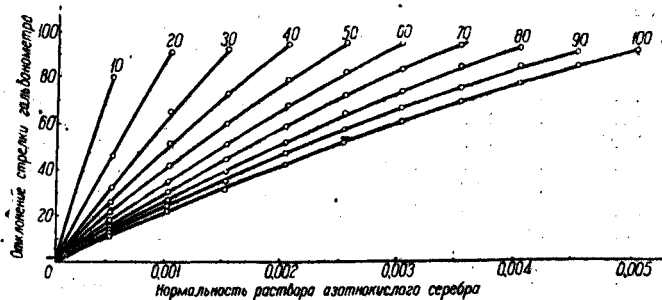


Рис. 2.

Из табл. 2 следует, что при таком способе анализа получаются удовлетворительные результаты, даже для очень малых концентраций AgNO_3 .

Определив из данных табл. 1 постоянные a и C в уравнении (1) (см. выше) для расстояний между электродами, равном 100 мм (y_{100}), мы получим для кривой 1 рис. 2 следующее уравнение:

$$y_{100} = 0.91325 \lg x + 4.07816, \quad (7)$$

где y_{100} — показание гальванометра при расстоянии между электродами, равном 100 мм.
 x — концентрация азотнокислого серебра.

Из данных той же табл. 1 зависимость для горизонтальных рядов выразится согласно формуле (2) уравнением:

$$y_n = \frac{y_{100} \cdot 106.27}{5.43 + n} \quad (8)$$

(n — расстояние между электродами).

Наконец, общая зависимость показаний гальванометра (силы тока в замкнутой цепи) от расстояния между электродами и концентрацией азотнокислого серебра в данном случае выразится уравнением:

$$\lg [y_n (5.43 + n)] = 0.91325 \lg x + 6.10455. \quad (9)$$

Этим уравнением можно пользоваться для электродов ртуть — амальгамированная медь при применении гальванометра с указанной в табл. 1 характеристикой.

Лучше, однако, в день, когда производится работа, проконтролировать электроды (в особенности в случае новых электродов), т. е. заново определить входящие в уравнение постоянные величины. Для этого можно пользоваться двумя контрольными растворами с известным содержанием азотнокислого серебра. Определение следует произвести при двух-трех различных расстояниях между электродами. Такая проверка занимает около 5—10 минут, точность определения при этом повышается.

Чувствительность и точность метода

Чувствительность метода при применении чувствительного гальванометра определяется свойствами металлов, которые применены в качестве электродов. Мы пользовались парой электродов ртуть — амальгамированная медь. Эта пара не является наиболее чувствительной, но обладает рядом преимуществ (однородность поверхности, хорошее амальгамирование, доступность, хорошие механические свойства и др.).

Предел чувствительности обуславливается предельной возможностью сближения электродов. При очень малых концентрациях сближение электродов ближе определенного расстояния ведет к быстрой их поляризации. Предел допустимого сближения электродов зависит от природы электролитов и природы электродов. Из табл. 2 видно, что для азотнокислого серебра возможно определять растворы 0.00001 н. Эти концентрации мы не считаем предельными.

С целью проверить точность метода мы проверили влияние возможных источников ошибок на воспроизводимость результатов при определении AgNO_3 .

а) Влияние способности ртути растворять металлы

Один из наших электродов состоит из металлической ртути, другой содержит на своей поверхности пленку ртути. Способность ртути растворять металлы общеизвестна. Можно было допустить, что в процессе определений металл электролита, выделяясь на поверхности ртути, растворяется в ней, изменяя при этом свойства электрода, и тем самым влияет на воспроизводимость результатов. С целью проверить, имеет ли в действительности место такое влияние, были поставлены следующие опыты.

В 20 растворах азотнокислого серебра (десять с концентрацией 0.00020 н. и десять с концентрацией 0.00100 н.) определялась друг за другом их концентрация, пользуясь одними и теми же электродами. Результаты этих определений приведены в табл. 3 и 4. Как видно из таблиц, максимальная величина ошибки оказалась равной для 0.00020 н. раствора AgNO_3 + 3.5%, — 1.5%. Величина наиболее часто встречающейся ошибки ниже одного процента.

ТАБЛИЦА 3

Влияние многократного пользования электродами на воспроизводимость результатов определений

№ п/п.	Нормальность раствора азотнокислого серебра	Расстояние между электродами в мм									
		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1.	0.00020	8.9	10.0	11.5	13.3	15.9	19.0	23.7	31.2	45.9	79.0
2	0.00020	8.9	10.0	11.3	13.1	15.7	18.9	23.2	31.0	45.8	79.9
3	0.00020	9.0	10.1	11.7	13.3	15.9	19.0	23.8	31.6	46.0	80.0
4	0.00020	9.0	10.0	11.5	13.2	15.8	19.0	23.3	31.0	45.8	78.5
5	0.00020	9.0	10.1	11.5	13.2	15.8	19.0	23.3	31.2	45.9	80.8
6	0.00020	9.0	10.0	11.8	13.1	15.7	18.9	23.1	30.9	45.0	78.0
7	0.00020	8.9	10.0	11.2	13.1	15.7	18.9	23.2	31.1	45.8	80.1
8	0.00020	8.9	10.0	11.2	13.1	15.5	18.8	23.1	30.0	45.8	80.2
9	0.00020	9.0	10.0	11.3	13.1	15.8	18.9	23.2	31.1	45.8	79.2
10	0.00020	9.0	10.1	11.8	13.5	16.0	19.2	24.0	—	—	—
Среднее отклонение . . .		9.0	10.0	11.4	13.2	15.8	19.0	23.4	31.2	45.4	79.6

Отклонение стрелки гальванометра в делениях шкалы

ТАБЛИЦА 4

Влияние многократного пользования электродом на воспроизводимость результатов определений

№ п/п.	Нормальность раствора AgNO ₃	Расстояние между электродами в мм									
		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1	0.00100	37.1	42.0	47.7	55.3	64.9	77.3	93.3	—	—	—
2	0.00100	37.9	42.5	48.3	56.1	66.0	78.1	94.5	—	—	—
3	0.00100	37.5	42.1	48.0	55.3	65.0	77.8	93.1	—	—	—
4	0.00100	38.0	42.5	48.3	55.5	65.7	77.9	93.1	—	—	—
5	0.00100	37.5	42.1	48.0	55.1	65.1	77.7	93.5	—	—	—
6	0.00100	37.5	42.1	47.9	55.1	65.0	77.5	93.8	—	—	—
7	0.00100	37.9	42.5	48.3	55.9	65.9	78.0	94.1	—	—	—
8	0.00100	37.9	42.3	48.1	55.5	65.1	77.7	93.7	—	—	—
9	0.00100	37.9	42.3	48.1	55.7	65.5	77.9	93.9	—	—	—
10	0.00100	37.7	42.3	48.0	55.3	65.1	77.9	93.7	—	—	—
Среднее . .		37.7	42.3	48.1	55.5	65.3	77.7	93.6	—	—	—

Отклонение стрелки
гальванометра в де-
десных шкалах

Для 0.00100 н. раствора азотнокислого серебра максимальная ошибка равна $+1.1\%$, -1.3% ; наиболее часто встречающаяся ошибка выражается долями процента.

Таким же путем было проверено влияние других электролитов на изменение свойств электродов. В табл. 5 приведены данные определений азотнокислого серебра посредством одной пары электродов, с которыми непосредственно перед этим был проведен ряд определений различных электролитов (о способе таких определений см. статью 2). Средняя величина ошибки остается примерно той же. В табл. 5 сгруппированы данные для концентраций 0.00150 н. В действии

ТАБЛИЦА 5

№ п/п.	Нормальность рас- твора азото- кислого серебра	После какого электролита проводилось определение AgNO ₃	Расстояние между электродами в мм				
			100	90	80	70	60
1	0.00150	KNO ₃	55.3	62.0	69.9	79.7	91.9
2	0.00150	NaNO ₃	56.0	62.0	70.0	80.0	92.3
3	0.00150	NH ₄ NO ₃	55.9	62.0	70.0	79.7	92.0
4	0.00150	Ca(NO ₃) ₂	55.9	62.3	70.3	80.3	93.0
5	0.00150	Sr(NO ₃) ₂	55.0	61.5	69.3	79.0	92.0
6	0.00150	Ba(NO ₃) ₂	55.9	62.3	70.3	80.0	92.7
7	0.00150	Co(NO ₃) ₂	55.3	62.0	70.0	80.0	92.3
8	0.00150	Ni(NO ₃) ₂	55.0	61.0	69.0	79.0	91.5
9	0.00150	Cu(NO ₃) ₂	55.0	61.3	69.3	79.5	91.9
10	0.00150	Zn(NO ₃) ₂	55.0	61.3	69.3	79.5	91.9
11	0.00150	Al(NO ₃) ₃	56.0	62.3	70.3	80.3	92.9
Среднее . .			55.5	61.9	69.9	79.8	92.2

Отклонение стрелки
гальванометра в гра-
дусах шкалы

тельности после каждого электролита проводились определения целого ряда промежуточных концентраций от 0.00020 н. до 0.00150 н. Последовательность определения электролитов, а следовательно и возможное накопление их комбинированного действия соответствует порядку их расположения в таблице, т. е. от KNO₃ до Al(NO₃)₃.

б) Влияние продолжительности работы электрода, длительного „отдыха“ амальгамированного электрода и свойств поверхности электрода

Известно, что при соприкосновении меди со ртутью могут образоваться соединения этих металлов различного количественного состава. Структура поверхности амальгамированного медного электрода заметно меняется уже через несколько дней. Поэтому было проверено, можно ли пользоваться таким электродом без внесения дополнительной ошибки. Попутно было проверено влияние продолжительности работы электрода и свойств его поверхности. Выше было указано, что металлические поверхности не отличаются однородностью. Можно ожидать, что два электрода из одного и того же металла должны давать несколько отличающиеся между собой показания. Благодаря тому, что мы пользуемся амальгамированной поверхностью, ошибка от неоднородности поверхности значительно сглаживается. В табл. 6 приведены результаты определения одних и тех же растворов азотнокислого серебра при употреблении восьми разных электродов из амальгамированной меди. Электродом № 1 было предварительно проведено около 4000 определений. Электродом № 2 было проведено 550 определений, после чего он „отдыхал“ 180 дней. Электродом № 3 было предварительно проведено 100 определений, после чего он „отдыхал“ 180 дней. Остальные пять электродов применялись впервые. Все восемь электродов выточены из одного и того же куска красной меди. Как и в предыдущих опытах, перед употреблением каждый электрод промывался раствором азотнокислой закиси ртути, затем тщательно промывался водой и вытирался фильтровальной бумагой. Из данных табл. 6 видно, что ошибка определения в этом случае в среднем не превышает $\pm 2^0/0$.

ТАБЛИЦА 6*

Величина ошибки при пользовании разными электродами
($t = 30^\circ$)

№ п/п.	Нормаль- ность рас- твора азот- нокислого серебра	№ элек- тродов	Расстояние между электродами в мм									
			100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1	0.00020	1	8.7	9.9	11.3	13.0	15.3	18.5	23.0	30.9	45.0	79.5
2	0.00020	2	8.9	9.9	11.0	12.9	15.1	18.3	22.9	30.9	45.1	80.1
3	0.00020	3	9.0	10.0	11.3	13.1	15.5	18.9	23.1	—	46.1	81.3
4	0.00020	4	9.0	10.1	11.5	13.1	15.9	19.0	23.9	31.9	46.7	82.0
5	0.00020	5	9.0	10.1	11.5	13.3	15.9	19.0	23.9	31.9	46.9	82.5
6	0.00020	6	9.0	10.0	11.5	13.3	15.9	19.0	23.9	31.9	47.0	83.2
7	0.00020	7	8.9	9.9	11.3	13.0	15.3	18.7	23.0	31.0	45.9	81.7
8	0.00020	8	8.9	10.0	11.3	13.1	15.9	18.9	23.7	31.7	46.9	82.7
Среднее . .			8.9	10.0	11.3	13.1	15.6	18.8	23.4	31.5	46.2	81.6

Отклонение стрелки
гальванометра в де-
делениях шкалы

О распределении ошибок при определении AgNO_3 можно судить на основании следующих данных: было проделано 500 определений азотнокислого серебра при неблагоприятных условиях, т. е.:

1) электроды, применявшиеся для определения серебра, непосредственно перед этим применялись для определения других электролитов, вызывающих сильную поляризацию;

* Опыты, результаты которых приведены в табл. 3, 4, 5 и 6, проведены со стрелочным гальванометром с сопротивлением в 102Ω . Одно деление шкалы равно $0.48 \times 10^{-6} \text{ А}$.

2) определения AgNO_3 чередовались с определениями этих электролитов;
3) растворы готовились на однократно перегнанной дистиллированной воде.

При этих условиях величины ошибок распределялись следующим образом: ошибок меньше 1% — 121; 1% — 162; 2% — 105; 3% — 46; 4% — 25; 5% — 29; 6% — 7; 7% — 5.

Приведенные числа показывают, что описанный метод может быть применен для определений малых концентраций азотнокислого серебра по вычерченной кривой или по градуированной в весовых единицах шкале гальванометра. Результаты определений получаются достаточно точными.

Данные о применении метода для определения хлоридов и других электролитов, вызывающих поляризацию электродов, будут приведены в следующих статьях.

В заключение выражаю глубокую благодарность В. Г. Гуревичу за ценные советы во время выполнения работы.

Выводы

1. Изучена зависимость между концентрацией азотнокислого серебра и отклонением стрелки гальванометра (сила тока в цепи, замкнутой через гальванометр) при постоянном расстоянии между электродами (электроды ртуть — амальгамированная медь).

Эта зависимость выражена эмпирическим уравнением

$$\lg y = a \lg x + C$$

(значения букв см. в тексте).

2. Изучено влияние изменения расстояния между электродами на показание гальванометра при постоянной концентрации азотнокислого серебра.

3. Найдено, что зависимость между всеми тремя величинами, перечисленными в п. 1 и 2, выражается эмпирическим уравнением:

$$\lg [y_n(b+n)] = a \lg x + C$$

(значение букв см. в тексте).

4. Полученные для изученного явления зависимости были применены для количественного определения AgNO_3 в концентрациях от 0.00001 н. до 0.0050 н.

Для изученных концентраций азотнокислого серебра ошибка определения не превышает $\pm 5\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Isgarischew. Z. Elektrochem., 32, 281 (1926); 34, 128 (1928). — 2. A. Schmidt und W. Winkelmann. Helv. chim. Acta, 13, 804 (1930); A. Schmidt, P. Vogel und W. Winkelmann. Helv. chim. Acta, 15, 1898 (1932); Helv. chim. Acta, 16, 20 (1933). — 3. А. Фрумкин и А. Обручева. Доклады АН СССР, IV, № 11 (1936). — 4. О. Есин и М. Лоцманова. Ж. О. Х., 4, 1188 (1934); О. Есин и Т. Беклемишева. Ж. О. Х., 4, 1894 (1934). — 5. T. Erdey-Gruz und P. Szarvas. Z. phys. Ch. 177, 277 (1936); 177, 292 (1936). — 6. Ю. Болтунов. Ж. О. Х., 7, 2831 (1937). — 7. А. Саханов. Исследования в области электрохимии. Одесса, 1916 г. (монография). — 8. W. Arkadjew. Z. phys. Ch., 104, 192 (1923).

Поступило в Редакцию

25 марта 1938 г.