

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

Б. А. Рашкован

II. СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ АЗОТНОКИСЛОГО СЕРЕБРА ПО ОТНОШЕНИЮ К НИТРАТАМ

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

В предыдущей статье упоминалось, что электролиты, сами по себе вызывающие сильную поляризацию (быстрое спадание стрелки гальванометра), в присутствии азотнокислого серебра дают постоянные показания, т. е. электродвижущие силы стабилизируются.

Стабилизирующее действие азотнокислого серебра было проверено по отношению к нитратам калия, натрия, аммония, кальция, стронция, бария, кобальта, никеля, меди, цинка, алюминия и железа.

Все перечисленные нитраты без прибавки соли серебра при соприкосновении с электродами ртути — амальгамированная медь вызывают в первый момент резкое отклонение стрелки гальванометра, которая немедленно начинает быстро спадать. Это спадание не доходит до нуля шкалы, и по достижении некоторой точки стрелка останавливается, а иногда начинает двигаться в противоположную сторону. Показание шкалы в момент остановки стрелки резко отличается от показаний, получаемых для эквивалентных концентраций азотнокислого серебра. Так, например, 0.0002 н. раствор азотнокислого серебра при температуре 30° и расстоянии между электродами в 10 мм вызывает отклонение стрелки гальванометра (характеристика гальванометра: сопротивление 102 Ω , чувствительность $0.48 \cdot 10^{-6}$ А) примерно на 80 делений шкалы. Эквивалентный раствор азотнокислого кальция при тех же условиях вызывает отклонение на 13 делений (к моменту, когда стрелка практически перестает спадать).

Если прибавить к раствору нитратов раствор азотнокислого серебра — картина резко меняется. Прибавленное азотнокислое серебро стабилизирует э. л. с. В этом случае для расстояний между электродами от 100 до 20 мм стрелка после скачка практически не спадает, а останавливается на продолжительное время. При расстоянии меньше 20 мм спадание хотя и происходит, но значительно медленнее, чем в отсутствии азотнокислого серебра.

Результаты, полученные для нитратов, приведены в табл. 1—4.*

Из данных таблицы видно, что смеси эквивалентных количеств азотнокислого серебра с нитратами калия, натрия, аммония, кальция, стронция, бария, кобальта, никеля, цинка и алюминия, в основном, ведут себя так, как эквивалентный смеси раствор азотнокислого серебра, т. е. сила тока в такой замкнутой цепи достаточно стабильна, а отклонение стрелки гальванометра, вызываемое смесью, приблизительно равно отклонению, которое вызывает количество азотнокислого серебра, эквивалентное сумме обоих электролитов.

* В табл. 1—3 приведены только две концентрации: 0.00020 н. и 0.00150 н., в действительности изучался и ряд промежуточных концентраций, при этом получены аналогичные результаты.

ТАБЛИЦА 1

Стабилизирующее действие азотнокислого серебра по отношению к нитратам калия, натрия и аммония (температура 80°)

№ п/п.	Число г-эв. каждого из нитратов в 1 л. раствора	Общее число г-эв. нитратов в 1 л. раствора	Расстояние между электродами в миллиметрах																			
			100	90	80	70	60	50	40	30	20	10										
Отклонение стрелки гальванометра в делениях																						
	AgNO ₃	KNO ₃																				
1	—	0.00020	C	т	р	е	и	к	а	б	и	с	т	р	о	с	п	а	и	а	е	т
2	0.00020	—	8.8	9.7	11.0	12.7	15.0	18.1	22.3	29.9	43.3	79.8										
3	0.00010	0.00020	8.7	9.7	11.0	12.7	15.0	18.1	22.7	28.3	40.0	65.0										
4	—	0.00150	C	т	р	е	и	к	а	б	и	с	т	р	о	с	п	а	и	а	е	т
5	0.00150	—	55.3	62.0	69.9	79.7	91.9	93.0	100													
6	0.00075	0.000150	57.2	63.9	71.5	81.0	93.0	100														
Отклонение стрелки гальванометра в делениях																						
	AgNO ₃	NaNO ₃																				
7	—	0.00020	C	т	р	е	и	к	а	б	и	с	т	р	о	с	п	а	и	а	е	т
8	0.00020	—	9.1	10.1	12.0	14.0	16.1	19.7	24.1	32.0	47.0	80.0										
9	0.00010	0.00020	9.0	10.0	11.0	13.0	15.0	18.0	22.0	29.0	42.0	65.0										
10	—	0.00150	C	т	р	е	и	к	а	б	и	с	т	р	о	с	п	а	и	а	е	т
11	0.00150	—	56.0	62.3	70.0	80.0	92.3	93.0	100													
12	0.00075	0.000150	53.0	58.9	66.2	76.0	87.3	100														
Отклонение стрелки гальванометра в делениях																						
	AgNO ₃	NHNO ₃																				
13	—	0.00020	C	т	р	е	и	к	а	б	и	с	т	р	о	с	п	а	и	а	е	т
14	0.00020	—	8.9	9.1	11.1	13.0	15.3	18.3	22.9	30.7	44.3	77.3										
15	0.00010	0.00020	9.3	10.3	11.9	13.7	16.0	19.1	23.5	30.7	43.0	—										
16	—	0.00150	C	т	р	е	и	к	а	б	и	с	т	р	о	с	п	а	и	а	е	т
17	0.00150	—	55.9	62.0	70.0	79.7	98.0	100														
18	0.00075	0.000150	58.9	65.3	73.9	83.9	96.0	100														

Отклонение стрелки гальванометра в делениях

ТАБЛИЦА 2
Стабильнейшее действие азотнокислого серебра по отношению к нитратам кальция, стронция и бария ($t=30^\circ$)

№ п/п	Число г-эв. в 1 л. раствора	Общее число г-эв. в 1 л. раствора	Расстояние между электродами в миллиметрах										
			100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	
1	—	0.00020	Ca(NO ₃) ₂	9.1	10.1	12.0	13.7	16.0	19.3	24.0	31.9	46.7	75.0
2	0.00020	0.00020	—	8.9	9.9	11.0	12.9	15.0	18.0	22.0	28.9	41.8	—
3	0.00010	0.00020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	—	0.00150	—	55.9	62.8	70.3	80.8	98.9	—	—	—	—	—
5	0.00150	0.00150	—	54.8	60.8	68.3	77.9	89.7	—	—	—	—	—
6	0.00075	0.00075	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	—	0.00020	Sr(NO ₃) ₂	8.8	9.8	10.9	12.9	14.9	17.9	22.0	29.5	43.3	75.0
8	0.00020	0.00020	—	8.1	9.0	10.1	12.0	14.0	16.8	20.7	26.7	38.1	62.0
9	0.00010	0.00010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	0.00150	—	55.0	61.5	69.8	79.1	92.0	—	—	—	—	—
11	0.00150	0.00150	—	53.7	59.7	68.1	76.7	88.1	—	—	—	—	—
12	0.00075	0.00075	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	—	0.00020	Ba(NO ₃) ₂	9.1	10.1	11.7	13.7	16.0	19.1	23.9	31.9	46.1	80.0
14	0.00020	0.00020	—	8.9	10.0	11.1	13.0	15.0	18.1	22.1	29.1	46.1	—
15	0.00010	0.00010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	—	0.00150	—	55.9	62.8	70.3	80.0	92.7	—	—	—	—	—
17	0.00150	0.00150	—	55.0	61.1	69.0	78.7	90.5	—	—	—	—	—
18	0.00075	0.00075	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Отклонение стрелки гальванометра в делениях шкалы

ТАБЛИЦА 3

Стабилизирующее действие азотнокислого серебра по отношению к нитратам цинка, кобальта и никеля (температура 30°)

№ п/п	Число г-эв. в 1 л. раствора	Общее число г-эв. в 1 л. раствора	Расстояние между электродами в миллиметрах																			
			100	90	80	70	60	50	40	30	20	10										
			AgNO ₃ Zn(NO ₃) ₂																			
1	—	0.00020	C	Т	Р	Е	Х	К	А	Б	Н	С	Т	Р	О	С	П	А	Х	А	Е	Т
2	0.00020	—	81	91	101	101	120	111	120	140	170	170	210	210	290	290	419	419	419	740		
3	0.00010	0.00020	79	87	100	100	111	111	118	131	159	159	197	197	259	259	371	371	371	—		
4	—	0.00150	C	Т	Р	Е	Х	К	А	Б	Н	С	Т	Р	О	С	П	А	Х	А	Е	Т
5	0.00150	—	55.1	61.3	69.3	69.3	79.5	74.9	79.5	91.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	0.00075	0.00150	52.1	58.0	65.3	65.3	74.9	75.3	74.9	86.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			AgNO ₃ Co(NO ₃) ₂																			
7	—	0.00020	C	Т	Р	Е	Х	К	А	Б	Н	С	Т	Р	О	С	П	А	Х	А	Е	Т
8	0.00020	—	87	97	111	111	129	118	129	155	181	181	221	221	301	301	441	441	441	—	—	
9	0.00010	0.00020	80	90	101	101	118	118	129	140	170	170	205	205	270	270	390	390	390	—	—	
10	—	0.00150	C	Т	Р	Е	Х	К	А	Б	Н	С	Т	Р	О	С	П	А	Х	А	Е	Т
11	0.00150	—	55.9	62.0	70.0	70.0	80.0	75.3	80.0	92.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12	0.00075	0.00150	52.7	58.7	66.0	66.0	75.3	75.3	75.3	87.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
			AgNO ₃ Ni(NO ₃) ₂																			
13	—	0.00020	C	Т	Р	Е	Х	К	А	Б	Н	С	Т	Р	О	С	П	А	Х	А	Е	Т
14	0.00020	—	88	98	109	109	123	115	123	149	179	179	220	220	299	299	437	437	437	770		
15	0.00010	0.00020	79	89	100	100	115	115	123	135	161	161	200	200	260	260	373	373	373	—	—	
16	—	0.00150	C	Т	Р	Е	Х	К	А	Б	Н	С	Т	Р	О	С	П	А	Х	А	Е	Т
17	0.00150	—	55.0	61.0	69.0	69.0	79.0	75.1	79.0	91.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
18	0.00075	0.00150	52.1	58.1	66.0	66.0	75.1	75.1	75.1	86.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Отклонение средних гальванометра в миллиметрах

Отклонение стрелки гальванометра в делениях шкалы

Максимальное отклонение от этого правила наблюдается для более концентрированных растворов (0.00100 н. — 0.00150 н.) и равно -3% — 6% , по отношению к эквивалентному раствору азотнокислого серебра, взятому при тех же условиях.

Эти отклонения могут быть объяснены изменением внутреннего сопротивления образующегося элемента, что можно подтвердить следующими соображениями.

По закону Ома

$$I = \frac{E}{R_{\text{внутреннее}} + R_{\text{внешнее}}}.$$

В нашем случае (сопротивление гальванометра 102 Ω ; концентрация растворов колеблется от 0.00020 н. до 0.00150 н.) $R_{\text{внешнее}}$ мало по сравнению с $R_{\text{внутренний}}$; поэтому с известной степенью приближения можно написать:

$$I = \frac{E}{R_{\text{внутреннее}}}.$$

Если допустить, что отличие между силой тока в элементе, образованном исключительно азотнокислым серебром [I_{AgNO_3}] и силой тока (при аналогичных условиях) в элементе, содержащем эквивалентную смесь нитратов [$I_{\text{AgNO}_3 + \text{Me}(\text{NO}_3)}$], обусловливается, главным образом, изменением внутреннего сопротивления, то мы в праве ожидать, что

$$= \frac{I \left(\text{AgNO}_3 + \frac{\text{Me}(\text{NO}_3)_n}{n} \right)}{I_{\text{AgNO}_3}} = \frac{R_{\text{внутреннее}} (\text{AgNO}_3)}{R_{\text{внутреннее}} \left(\text{AgNO}_3 + \frac{\text{Me}(\text{NO}_3)_n}{n} \right)}$$

ТАБЛИЦА 4

Стабилизирующее действие азотнокислого серебра по отношению к азотнокислому алюминию (t_{300°)

№	Число г-зев. в 1 л раствора		Общее число г-зев. в 1 л раствора
	AgNO ₃	Al(NO ₃) ₃	
1	—	0.00020	0.00020
2	0.00020	—	0.00020
3	0.00010	0.00010	0.00020
4	—	0.00040	0.00040
5	0.00040	—	0.00040
6	0.00020	0.00020	0.00040
7	—	0.00070	0.00070
8	0.00070	—	0.00070
9	0.00035	0.00035	0.00070
10	—	0.00100	0.00100
11	0.00100	—	0.00100
12	0.00050	0.00050	0.00100
13	—	0.00150	0.00150
14	0.00150	—	0.00150
15	0.00075	0.00075	0.00150

Расстояние между электродами в миллиметрах

	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
C	9.1	10.1	11.7	13.3	15.9	19.0	23.5	31.3	46.1	82.0
T	10.1	10.1	11.5	13.1	15.5	18.7	23.0	30.0	43.0	—
P	18.0	18.0	21.5	23.7	28.0	33.9	42.0	55.3	80.0	—
O	16.0	17.9	20.0	23.1	27.1	33.0	40.5	52.9	75.1	—
C	26.3	29.9	33.7	39.0	46.0	55.0	68.0	87.0	—	—
T	29.0	29.0	32.9	37.7	44.0	53.0	64.9	83.1	—	—
P	42.1	42.1	48.0	55.1	65.0	77.0	92.9	—	—	—
O	37.5	42.0	47.7	54.9	64.0	76.0	91.3	—	—	—
C	56.0	62.3	70.3	80.3	92.7	—	—	—	—	—
T	53.0	61.1	69.0	78.0	90.9	—	—	—	—	—

Отклонение стержней пьезометра в делениях шкалы

ТАБЛИЦА 5

№ п/п.	В растворе содер- жятся нитраты	Нормальность раствора по отношению к сумме всех нитратов, на- ходящихся в растворе	Отношение показаний стрелки гальванометра, вызываемого эквивалентной смесью нитратов, к показанию, вызываемому эквивалентным раствором азотнокислого серебра (в %)								Отношение эквивалентных электропровод- ностей при тех же усло- виях
			Расстояние между электродами в миллиметрах								
			100	90	80	70	60	50	40		
1	$\{ \text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 103 \\ 103 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 103 \\ 103 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 102 \\ 102 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 102 \\ 101 \end{matrix}$	—	—	—	— 104	
2	$\{ \text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 97 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 97 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 96 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 96 \end{matrix}$	95 96	— 96	— 97	— 96	
3	$\{ \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 97 \\ 96 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 97 \\ 97 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 97 \\ 96 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 96 \\ 96 \end{matrix}$	96 96	— 96	— 95	— 98	
4	$\{ \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 98 \\ 97 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 97 \\ 96 \end{matrix}$	— 96	$\begin{matrix} 97 \\ 96 \end{matrix}$	96 97	— 96	— 95	— 98	
5	$\{ \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 98 \\ 98 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 98 \\ 93 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 98 \\ 98 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 98 \\ 97 \end{matrix}$	98 98	— 97	— 97	— 99	
6	$\{ \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 90 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 95 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 94 \\ 95 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 94 \\ 95 \end{matrix}$	94 95	— 95	— 94	— 95	
7	$\{ \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 95 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 96 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 96 \\ 96 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 95 \\ 95 \end{matrix}$	95 95	— 95	— 95	— 95	
8	$\{ \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgNO}_3$	$\begin{Bmatrix} 0.0015 \\ 0.0010 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} 94.6 \\ 94.8 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 94.6 \\ 95.1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 94.2 \\ 94.1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 94.2 \\ 94.2 \end{matrix}$	93.9 94.5	— —	— 94.5	— 95	

Заменяя отношение силы тока равным ему отношению отклонений стрелки гальванометра и принимая, что внутреннее сопротивление элемента обратно пропорционально эквивалентной электропроводности соответствующих растворов, можно написать:

$$\frac{\text{Отклонение стрелки гальванометра } \left(\text{AgNO}_3 + \frac{\text{Me}(\text{NO}_3)_n}{n} \right)}{\text{Отклонение стрелки гальванометра } \text{AgNO}_3} = \frac{\text{Эквивалентная электропроводность } \left(\text{AgNO}_3 + \frac{\text{Me}(\text{NO}_3)_n}{n} \right)}{\text{Эквивалентная электропроводность } \text{AgNO}_3},$$

т. е. отношение отклонения стрелки гальванометра, вызываемое смесью нитратов к отклонению стрелки гальванометра, вызываемого эквивалентным раствором азотнокислого серебра, при данных условиях (температура, концентрация) есть величина постоянная и равная отношению соответствующих электропроводностей при тех же условиях.

Из табл. 5 видно, что эти выводы подтверждаются достаточно удовлетворительно.

Нитраты железа и меди не подчиняются вышеприведенным правилам. Смеси этих нитратов с эквивалентным количеством азотнокислого серебра вызывают значительно большее отклонение стрелки гальванометра.

Приведенные в таблицах данные относятся к смесям, содержащим эквивалентные количества азотнокислого серебра и нитратов. Нами проверялось стабилизирующее действие азотнокислого серебра и для тех случаев, когда нитраты находятся в других отношениях. Стабилизирующее действие азотнокислого серебра увеличивается при повышении его концентрации. При уменьшении концентрации азотнокислого серебра все больше начинает сказываться явление поляризации. То же происходит и по мере сближения электродов. Существуют оптимальные условия стабилизации как для отношения концентраций азотнокислого серебра к концентрации исследуемого нитрата, так и для расстояния между электродами. В этой работе мы не ставили себе задачей выяснение этих оптимальных условий.

Стабилизирующая способность азотнокислого серебра по отношению к нитратам может быть применена для определения их концентрации.

Для этого строим кривые смесей азотнокислого серебра с нитратами. Зная концентрацию азотнокислого серебра, можно определить концентрацию второго нитрата.

Для практических целей выгодно пользоваться стабилизатором, который сам по себе вызывает очень малое отклонение стрелки гальванометра, почти не изменяющееся с изменением концентрации стабилизатора. Графически такой стабилизатор выражался бы прямой параллельной оси абсцисс, ордината которой очень мала.

В этом случае стабилизатор можно прибавить в очень большом избытке по сравнению с исследуемым электролитом, не учитывая при этом изменения отношения концентрации стабилизатора и исследуемого электролита.

Применение такого стабилизатора дает возможность с большой точностью определять исследуемый электролит по разнице между отклонениями раствора одного стабилизатора и смеси.

Из этих соображений выгодно применять в качестве стабилизаторов некоторые соли ртути, растворы которых в значительной степени удовлетворяют указанным выше свойствам.

Исследование над стабилизирующим действием некоторых солей ртути по отношению к ряду электролитов заканчивается и будет опубликовано в ближайшее время.

Работа продолжается в направлении изучения влияния величины поверхности электродов, их формы и природы на величину силы тока и его стабиль-

ность в замкнутой цепи. Попутно предполагается определить потенциалы, возникающие в наших элементах, и обычным компенсационным методом.

Метод приспособляется к практике определения малых концентраций веществ, главным образом, загрязнителей воздуха.

Предполагается дать конструкцию удобного и простого прибора, пригодного для широкого применения.

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

Выводы

1. Установлено, что азотнокислое серебро может быть применено для стабилизации тока в цепи, образованной раствором нитрата при электродах ртуть — амальгамированная медь.

2. Это свойство азотнокислого серебра было проверено на нитратах калия, натрия, аммония, кальция, стронция, бария, цинка, кобальта, никеля, алюминия, меди и железа.

3. Смесь, состоящая из эквивалентных количеств азотнокислого серебра и одного из первых 10 перечисленных в п. 2 нитратов, ведет себя так, как будто в растворе находилось одно азотнокислое серебро, т. е. сила тока в такой замкнутой цепи достаточно стабильна, и отклонение стрелки гальванометра, вызываемое смесью, приблизительно равно отклонению, которое вызвало бы количество азотнокислого серебра, эквивалентное сумме обоих электролитов.

Нитраты железа и меди не подчиняются этому правилу.

4. Стабилизирующая способность азотнокислого серебра может быть применена для определения ряда нитратов, по разнице между показаниями гальванометра для раствора одного азотнокислого серебра и его смеси с исследуемыми нитратами.

Поступило в Редакцию

25 марта 1938 г.