

коммутатора; при этом происходит короткое замыкание конденсатора. Чтобы проверить полноту снятия остаточного заряда, достаточно повернуть ползунок коммутатора обратно до контакта с секцией 2 и посмотреть, не отклоняется ли при этом гальванометр. Отсутствие отклонения укажет на полноту снятия заряда. После этого можно приступить к следующему измерению. Расчет производится так, как это указано выше. Что касается стеклянного электрода, то его подготовка и калибровка для вычислений рН по найденной ϵ , д. с. остаются обычными.

Установка чрезвычайно проста по устройству и в обращении; и находит практическое применение на ряде фабрик и заводов меховой и кожевенной промышленности.

Выводы

1. Описаны схема и устройство простого потенциометра, построенного по баллистическому методу из деталей отечественного изготовления. Описана техника измерений на этом потенциометре.

2. На основании экспериментальной работы отмечается ряд особенностей баллистического метода, имеющих практическое значение.

3. Показано, что для измерения потенциала стеклянного электрода по баллистическому методу вполне пригодны конденсаторы 1,2 μ Г завода «Химрадио» с парафиновой изоляцией и обыкновенные зеркальные гальванометры мастерских ЛГУ.

Получена 3/III 1937

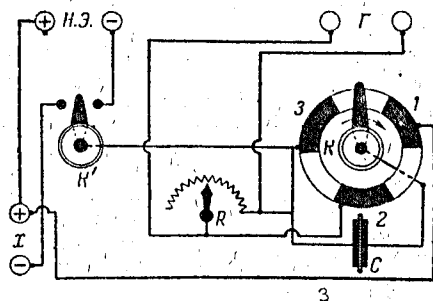


Рис. 3

Литература

1. С. И. Соколов и В. А. Пчелин, Журнал прикладной химии, т. VII, вып. 7, 1934.
2. Beans a. Oakes, J. Am. Chem. Soc., 42, 2116, 1920.
3. C. Morton, J. Scient. Instr., 7, 1871, 1930.
4. A. Lasseur, Chim. et Ind., 20, 819, 1928.
5. Jones a. Kaplan, J. Am. Chem. Soc., 50, 1845, 1928.
6. H. T. Beans a. G. H. Walden, J. Am. Chem. Soc., 50, 2673, 1928.
7. C. Davis a. G. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 50, 5203, 1928.
8. Robertson, Ind. a. Eng. Chem. Analyt. Ed., 3, 5, 1931.
9. G. H. Bishop, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 21, 260, 1930.
10. F. Urben a. A. Steiner, J. Phys. Chem., 35, 3068, 1931.
11. M. Dole, J. Am. Chem. Soc., 53, 620, 1931.

П. А. Крюков и А. А. Крюков

Металлизированный стеклянный электрод

(Почвенный институт АН СССР)

В последнем десятилетии среди методов определения рН выдвинулся метод со стеклянным электродом, как дающий надежные результаты во всех водных растворах, в том числе в присутствии сильных окислителей или восстановителей, а также в присутствии примесей, «отравляющих» поверхности металлических электродов, т. е. когда водородный и хингидронный электроды не применимы.

Стеклянный электрод является весьма ценным при контроле разнообразных фабричных и заводских процессов, где очень часто приходится встречаться с упомянутыми объектами, не доступными исследованию другими методами.

Однако стеклянные электроды используются до сих пор совершенно недостаточно. Их широкое распространение, особенно в производственной обстановке, затрудняется, прежде всего, недостатками самих стеклянных электродов предложенных до сих пор типов; их высокое сопротивление усложняет технику измерения потенциалов. Понижение же сопротивления электродов путем уменьшения толщины стеклянных мембран при большой поверхности делает электроды чрезвычайно хрупкими.

Электроды типа Габера (1) (бульбы из специального стекла) могут быть изготовлены тонкостенными, с относительно малым сопротивлением порядка нескольких М Ω

что позволяет применять для определения их потенциалов несложную, доступную аппаратуру¹. Но такие электроды очень непрочны, повторное изготовление и калибрование их отнимает много времени, и кроме того, при пользовании ими нельзя производить исследования объектов густой консистенции.

Электроды Мак-Иннеса (2), являющиеся трубками с припаянными к концам пленкам из специального стекла с поверхностью последних в 1—2 мм, также недостаточно прочны и, кроме того, обладают вследствие малой поверхности пленки значительно большим сопротивлением (порядка 100 М Ω).

Для определения потенциала таких электродов нужны уже стационарные установки с малодоступными электрометрами или со сложными катодными вольтметрами.

Электроды типа Томпсона (3), представляющие собой относительно толстостенные пробирки с внутренним посеребренным слоем, достаточно прочны, но вследствие их большого сопротивления нуждаются так же, как и электроды Мак-Иннеса, в применении сложной и труднодоступной аппаратуры.

Мы нашли возможным сочетать в стеклянных электродах механическую прочность и малое сопротивление путем упрочняющего металлического покрытия внутренней поверхности тонкостенных бульб.



Рис. 1. Металлизированный стеклянный электрод в разрезе

по стенкам бульбы и избыток его тотчас же выливается. В трубке при этом остается полоска металла, к которой припаивается проводник. Затем внутрь бульбы, до одной трети ее объема, наливается расплавленная замазка, например, церезин, замазка Оствальда, менделеевская замазка, и также

¹ Методы определения потенциалов стеклянных электродов будут приведены в другой нашей статье.

² Пригодны также разнообразные другие легкоплавкие сплавы, в частности, сплав Вуда.

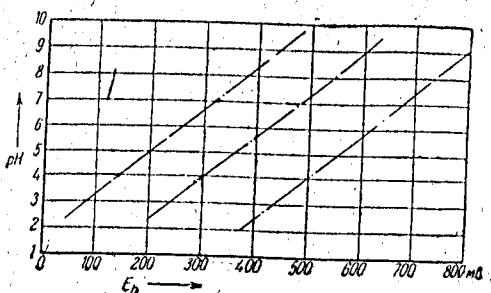


Рис. 2. Зависимость между потенциалами электродов и значениями pH буферных растворов

вращением равномерно распределяется по стенкам бульбы. Контакт от сплава выводится к клемме в эбонитовом колпачке, надеваемом на верхнюю часть трубы.

Разрез электрода представлен на рис. 1. Хорошо изготовленные электроды имеют обычно гладкую, зеркальную поверхность. Электроды перед употреблением вымачиваются в течение нескольких дней в разбавленной соляной кислоте, а затем в дистиллированной воде. После этого они обладают достаточным постоянством потенциала и дают прямолинейную зависимость между потенциалом и pH раствора.

Изменение потенциала во времени прослежено нами на 15 электродах в течение 2 мес.

Каждый электрод менял во времени свой потенциал на одинаковую величину для различных буферных растворов. Среднее изменение потенциала в течение суток для всех электродов отвечало 3 мв, причем для отдельных электродов оно не превышало 1 мв. В немногих случаях изменение потенциала за сутки достигало 10—15 мв, после чего изменения вновь становились незначительными в течение ряда дней.

Если при изготовлении электродов в них образовывались трещины³, то такие электроды, естественно, не работали, как водородные. Около 20% изготовленных нами электродов оказались вследствие этого непригодными.

Прямолинейность зависимости между потенциалами электродов и значениями pH буферных растворов иллюстрируется рис. 2 и таблицей, где для сравнения приведена зависимость, полученная для электрода Мак-Иннеса.

В таблице приведены, кроме того, эмпирические уравнения, найденные из результатов калибрования по способу наименьших квадратов; а также отклонения между вычисленными по этим уравнениям значениями pH и истинными. Среднее отклонение для всех трех электродов близко к 0,01 единицы pH, что примерно характеризует достижимую точность измерений.

³ Это имело место большей частью, если внутри электрода имелась влага или если сплав лег слишком толстым слоем.

Таблица

рН по водородному электроду	Электрод Мак-Иннесса		Электрод металлизированный 1		Электрод металлизированный 2	
	мв	ΔрН	мв	ΔрН	мв	ΔрН
2,00	-23	+0,03	-177,5	+0,01	-374	+0,02
2,83	-70	-0,02	-226	+0,02	-424	+0,02
4,64	-179	0	-327,5	-0,02	-529	-0,01
5,86	-25	+0,01	-398,5	0	-603	+0,02
7,69	-355	0	-499	+0,02	-703	-0,01
9,10	-445	+0,01	-585	+0,01	-792	-0,01
$pH = 1,64 - \frac{E}{59,6}$			$pH = -1,08 - \frac{E}{57,4}$		$pH = -4,35 - \frac{E}{58,9}$	

Приведенные в таблице данные получены с компенсационной установкой с электродом Компктона и потенциометром типа Раппса.

Однако, как будет показано в другой нашей статье, потенциалы металлизированных

электродов (так же, как и тонкостенных типа Габера) могут быть измерены и с помощью простых, доступных схем: простого лампового потенциометра или компенсационной схемы, включающей конденсатор.

Механическая прочность электродов предлагаемой конструкции значительно облегчает работу с ними, допуская прикосновение к пленке, вытирание бульбы и т. п.

Весьма существенной, кроме того, является возможность исследования объектов густой тестообразной консистенции⁴.

Получена 14/XI 1936

Литература

1. F. Haber u. Klemensiewicz, Z. f phys. Chem., 67, 385, 1909.
2. D. Mac-Innes a. M. Dole, Ind. and Eng. Chem., An. Ed., 1, 57, 1929.
3. M. R. Thompson, Bur. Stand. Journ. Res., 9, 511, 883, 1932.

⁴ Нами эти электроды применялись для определения рН в густых почвенных кашках.

С. Н. Шкотова

Определение кислорода в жидкой стали

(Химическая лаборатория завода „Большевик“)

Определение кислорода в стали, являясь в настоящее время одним из актуальных вопросов, производится в заводских лабораториях, главным образом, по методу Гертля или по одному из его вариантов, благодаря простоте выполнения.

Однако метод Гертля как в первоначальном своем виде, так и в различных видоизменениях, предложенных другими авторами (1, 2), практически мало применим вследствие своей длительности, что не удовлетворяет современным требованиям производства.

Одним из немногих исключений является способ Кинцеля (3), который дает значительное ускорение, но, к сожалению, получаемые осадки окислов в большинстве случаев требуют дополнительной обработки. Для изыскания условий быстрого определения и получения достаточно чистых осадков была проведена настоящая работа.

Основная задача в проведении опытов сводилась к подысканию окислителя, не действующего на Al_2O_3 и в то же время полностью разрушающего карбиды.

Для растворения стали применялись: азотная кислота и двойная хлорная медно-аммонийная соль, азотная и соляная, азотная и серная, серная и соляная кислоты.

В качестве окислителя вводились персульфат аммония, перекись водорода, азотная кислота, перманганат, двухромовокислый калий как в отдельности, так и в различных сочетаниях между собой. Результаты получались неудовлетворительные: осадки оставались запрыснутыми.

После ряда неудачных опытов были найдены условия, дающие возможность произвести анализ быстро и вместе с тем с достаточной точностью.

Таблица 1

№ навески	Колич. серной кислоты в мл	Первоначальный вес глинозема	Вес глинозема после обработки кислотой	Вес растворившегося глинозема
		в граммах		
1	150	0,0184	0,0182	0,0002
2	150	0,0205	0,0205	0
3	150	0,0157	0,0157	0
4	200	0,0292	0,0291	0,0001
5	200	0,0093	0,0092	0,0001