

КОМБИНИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА
МЕТАЛЛОВ. 1

П. Н. Коваленко

Лаборатория аналитической химии
Ростовского н/Д государственного университета им. В. М. Молотова

К настоящему времени электроанализ как метод гравиметрического анализа получил широкое распространение в Советском Союзе и в зарубежных странах благодаря работам многих русских и иностранных исследователей. Клобуков [1] первый изучил влияние перемешивания раствора на скорость электролиза металлов. Кистяковский [2] исследовал электродные процессы, где на основании своих исследований составил таблицу ряда электродных потенциалов. Вопросы теории и практики электродных процессов изучали Фрумкин [3, 4], Самарцев [5, 6], Ваграмян [7], Кабанов [8], Эршлер [9], Левина [9], Иофа [10] и др. Эти исследования внесли много нового в электрохимию. Развитию практической электрохимии способствовали электроаналитики различных стран [11—19].

Широкое распространение в электроаналитических определениях получили органические комплексобразователи: тартраты, ацетаты, оксалаты [20] и др. Но все эти исследования относятся к анализам сплавов металлов, руд и солей, при электролизе которых обыкновенно не принимается во внимание и не изучается поведение «спутников» (загрязнений), находящихся в незначительных количествах в анализируемых объектах и осаждающихся иногда совместно с основными компонентами вследствие чрезмерного сближения потенциалов восстановления.

Известно, что к некоторым маркам цветных металлов предъявляются высокие требования в отношении их чистоты; содержание вредных примесей обычно не должно превышать десятых, сотых, тысячных, а иногда и десятитысячных долей процентов. Для анализа этих примесей обычно применяются методы, сопровождающиеся предварительной химической обработкой (с целью отделения примесей от основных компонентов). Но не все эти методы отличаются необходимой точностью. Электроанализу же, как способу отделения, до сих пор не уделялось должного внимания, а, между тем, он во многих случаях является прекрасным средством отделения основного компонента от примесей.

Электроосаждение металлов в присутствии очень малых количеств примесей имеет некоторые особенности; потенциалы восстановления примесей, смещаясь в сторону наиболее отрицательных значений, затрудняют отделение основного компонента электролизом. В таких случаях необходима особенно тщательная разработка условий для отделения основного компонента от примесей.

Для целей смещения потенциалов выделения, как известно, применяются комплексобразователи. Некоторые исследователи, пользуясь влиянием pH на сдвиг потенциалов осаждения, употребляют буферные растворы. Однако вопрос о влиянии pH на сдвиг потенциалов при электроосаждении металлов электроаналитиками до сих пор систематически не изучался. Известны лишь немногие работы, в том числе работа Лингейна [21], в которой он дает указание о влиянии pH на сдвиг потенциалов осаждения некоторых металлов в тартратном буферном растворе. В этом исследовании Лингейн применяет ртутные жидкие электроды для электролиза металлов группы меди.

Нами установлено сильное влияние pH на напряжение разложения и на потенциалы восстановления при применении нитратного и тартратного буферных растворов в электролизе меди, висмута, свинца, кадмия и цинка на платиновых электродах [22] и при электролизе кадмия — на алюминиевых электродах [23].

Ниже приводится табл. 1, показывающая влияние pH и влияние концентрации буферных растворов на напряжение разложения нитратов меди, свинца и кадмия при температуре среды 24°.

ТАБЛИЦА 1

Влияние pH и концентрации цитрата калия на напряжение разложения нитратов свинца, меди и кадмия

Концентрация цитрата калия в мол/л	Катионы	Напряжение разложения металлов в V			
		концентрация азотнокислых солей в N	pH 6	pH 4,5	pH 2,8
0,067	Свинец	$1,93 \cdot 10^{-4}$	0,90	1,40	1,80
0,067	Кадмий	$1,24 \cdot 10^{-3}$	2,00	1,98	1,96
0,067	Медь	$1,94 \cdot 10^{-4}$	1,90	1,86	1,70
0,135	Свинец	$1,93 \cdot 10^{-4}$	1,38	1,50	1,86
0,135	Кадмий	$1,24 \cdot 10^{-3}$	2,40	2,40	2,00
0,135	Медь	$1,94 \cdot 10^{-4}$	1,71	1,71	1,61
0,200	Свинец	$1,93 \cdot 10^{-4}$	1,30	1,50	1,72
0,200	Кадмий	$1,24 \cdot 10^{-3}$	2,40	2,20	1,98
0,200	Медь	$1,94 \cdot 10^{-4}$	1,80	1,80	1,72

Оптимальные условия разделения ионов меди, висмута и цинка в смешанном цитратотартратном буферном растворе при концентрации цитрата натрия 0,045 мол., тартрата натрия 0,040 мол. и pH 4,5 приводятся в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2 *

Соль	Концентрация электролитов в N	Напряжение разложения в V	Применяемое напряжение в V	Потенциал разряда ионов в V	Пределы катодных потенциалов в V (при выделении металла)	Время электролиза в мин.	Температура электролиза в °C
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,0440	1,01	1,40	+0,1768	+0,05—+0,00	30—35	50
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	0,0125	1,07	1,50	—0,015	—0,050— —0,250	20	100
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0,0245	2,40	4,00	—0,660	—0,775— —0,960	40—60	50

* Приведенные в табл. 2 и 3 катодные потенциалы рассчитаны по водородному электроду.

В табл. 3 приводятся условия электролитического разделения ионов висмута и кадмия в цитратном буферном растворе при pH 4,8.

ТАБЛИЦА 3

Соль	Концентрация электролитов в N	Напряжение разложения в V	Применяемое напряжение в V	Потенциал разряда ионов в V	Область катодных потенциалов в V	Время электролиза в мин.
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	1,24	1,50	—0,0108	—0,1748 до —0,3028	16—17
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	1,80	2,50	—0,508	—0,6023 до —0,9758	7

Электролиз перечисленных солей с применением платиновых электродов Фишера производился при температуре кипения за исключением меди и цинка, электроосаждение которых велось при 50—45°.

После отделения «основных» металлов от загрязнений последние удается количественно определять полярографически в этой же буферной среде или в среде, незначительно измененной.

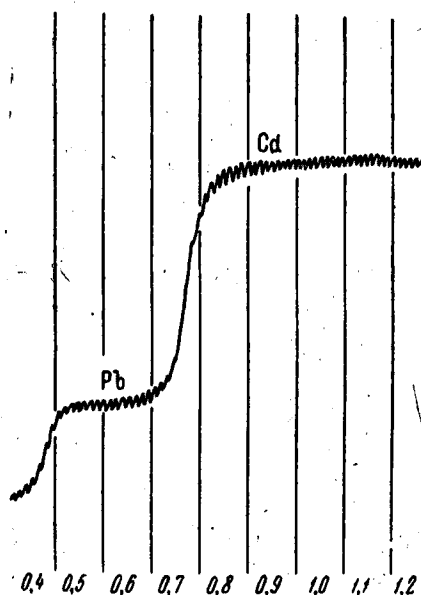


Рис. 1. Полярографическое определение кадмия и свинца после электролитического отделения меди в азотнолимоннокислой среде (рН 4,5) при 45°C и напряжении 1V.

При полярографировании Cd и Pb добавлялось 10% NH_4Cl и до 5% NH_4OH . $S = 1/\infty$. Время истечения ртути 18 сек/10 капель.

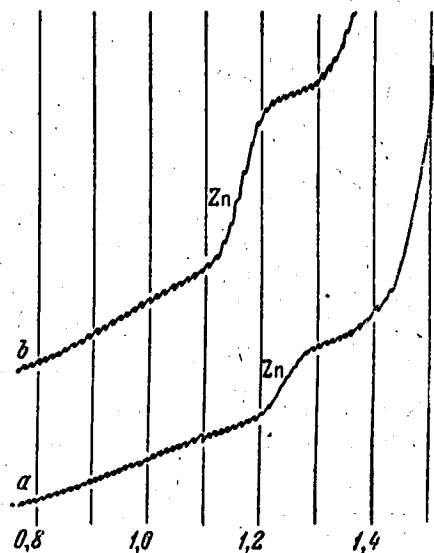


Рис. 2. Полярограмма определения $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, снятая после электроосаждения висмута в 0,13 мол. азотнолимоннокислом буферном растворе (рН 4,5) при 100—75°C, напряжении 1,4—1,5 V и силе тока 0,55—0,45 A.

При полярографировании Zn добавлялось до 5% NH_4Cl и до 5% NH_4OH . Навесна металла Bi n 1,0 г с содержанием Zn — 0,005 г. $S = 1/\infty$. Время истечения ртути 18 сек/10 капель. Полярографирование производилось по методу добавки: а — кривая цинка без добавки, б — кривая цинка с добавкой стандарта

Применяя платиновые или алюминиевые электроды для отделения основных компонентов и пользуясь комбинированным методом, нам удалось разработать следующие способы количественных определений:

1) полярографическое определение свинца и кадмия [24] после электролитического отделения меди (рис. 1); 2) полярографическое определение цинка после электроосаждения висмута [25] (рис. 2); 3) полярографирование кадмия по отделении висмута [26] (рис. 3); 4) определение цинка [27] после отделения кадмия путем электролиза (рис. 4); 5) полярографирование висмута, который после электролитического выделения его на катоде совместно с небольшим количеством свинца растворяется в разведенной азотной кислоте; к этому раствору прибавляется буферный раствор [27], смесь доводится до определенного рН и металлы полярографируются (рис. 5).

Как показывает диаграмма (рис. 6) потенциалов полуволн меди, висмута, свинца, кадмия и цинка, наиболее благоприятным значением рН при полярографировании в индиферентном электролите цитратного буфера оказывается 4,0—4,8, т. е. то значение рН, что и при электролитическом разделении этих металлов твердыми электродами.

Из только что сказанного следует, что комбинация классического метода электроанализа с полярографией открывает нам широкие перспективы для разрешения очень важной проблемы ускоренных методов анализа малых количеств металлов — загрязнителей в основных компонентах: висмута в свинце, свинца в кадмии, висмута и цинка в меди и т. п.

Как было отмечено выше, почти все методы, разработанные классиками, электроаналитиками Европы и Америки, относятся к случаям, когда анализируемые металлы находятся в исследуемых объектах в коли-

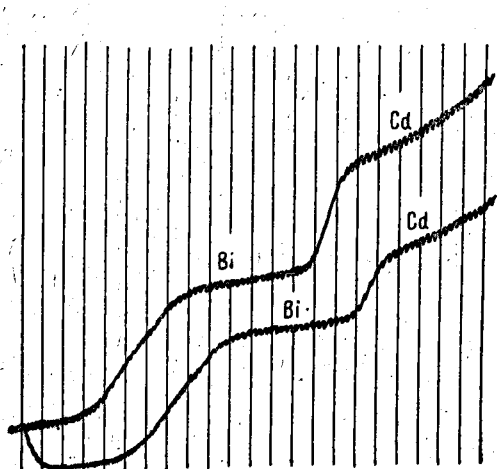


Рис. 3. Полярограмма определения $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, снятая после электролитического осаждения висмута в 0,13–0,045 мол. азотполимоннокислом буферном растворе (рН 4,0) при т-ре кипения, напряжении 1,5–1,6 V и силе тока 0,9–0,95A.

Полярографирование производилось в этом же буферном р-ре при рН 4,0. Навеска металла висмута в 1,0 г с содержанием кадмия 5,7 мг. $S=1/_{100}$. Время истечения ртути 18 сек/10 капель. Полярографирование производилось по методу добавки

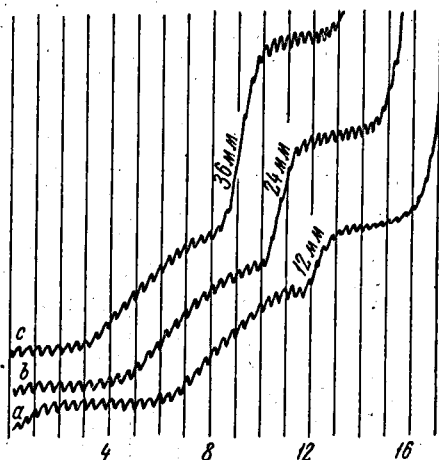


Рис. 4. Полярограмма определения ZnCl_2 , снятая после электроосаждения кадмия в 0,045 мол. солянополимоннокислом буферном р-ре (рН 3,0–4,5) при т-ре, близкой к т-ре кипения, напряжении 0,6 V.

При полярографировании Zn добавлялось до 5% NH_4Cl и до 5% NH_4OH . $S=1/_{100}$; время истечения ртути 18 сек/10 капель. Полярографирование производилось по методу добавки. а — кривая цинка без добавки, б — кривая цинка с одинарной добавкой, с — кривая цинка с двойной добавкой стандартного р-ра цинка

чествах не менее нескольких процентов. Анализ усложняется, когда ведется электроосаждение металла, заключающего в себе незначительные количества примесей — «спутников» электролизуемых металлов.

Теория потенциалов осаждения дает возможность предвидеть пове-

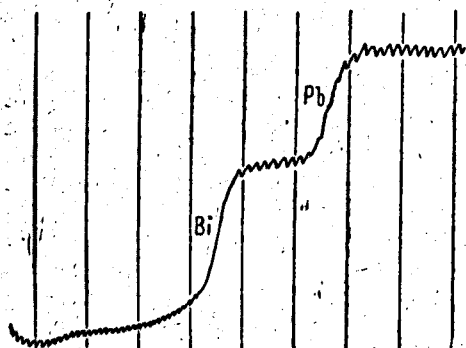


Рис. 5. Полярограмма $(\text{BiNO}_3)_3$, снятая после выделения висмута совместно с небольшим количеством Pb электроаналитическим путем из азотполимоннокислого буферного р-ра (0,09 мол., рН 4,0), растворения осадка и полярографирования на азотполимоннокислом буферном фоне (рН 4,0). $S=1/_{100}$. Время истечения ртути 18 сек/10 капель. Аккумулятор 2V

дение электролизуемых катионов при их совместном присутствии. Зная потенциалы выделения анализируемых ионов в нормальных растворах, мы можем, на основании теоретического предположения, наметить пути разделения этих ионов, находящихся в различных комбинациях в электролизном растворе.

Приводим здесь краткое изложение этих общих теоретических принципов. Частные приложения теории к специальным и конкретным случаям электролитического разделения катионов будут приводиться в соответствующих статьях.

Общие принципы электролитического отделения основного металла от примесей

Если $c_1^{Me_1}$ — первоначальная концентрация раствора основного металла с потенциалом выделения более положительным, чем его примесь, $c_2^{Me_1}$ — концентрация этого же металла, при которой электроосаждение

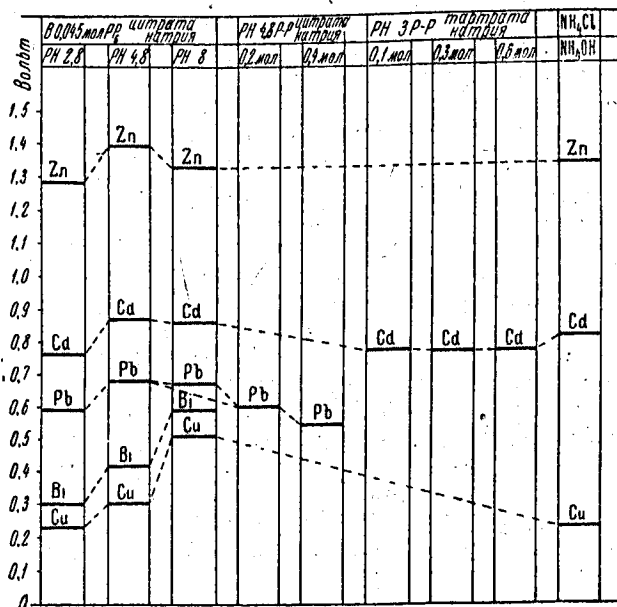


Рис. 6. Зависимость потенциалов полуволн Cu, Bi, Pb, Cd и Zn от pH и концентраций буферного раствора

следует прекратить, то максимальная область выделения более благородного компонента (Me_1) выразится разностью потенциалов:

$$\varepsilon = \varepsilon_1^{Me_1} - \varepsilon_2^{Me_1}, \quad (1)$$

где $\varepsilon_1^{Me_1}$ — потенциал разряда ионов при концентрации $c_1^{Me_1}$; а $\varepsilon_2^{Me_1}$ — предельный катодный потенциал при концентрации $c_2^{Me_1}$.

$\varepsilon_2^{Me_1}$ всегда более положителен, чем потенциал разряда примеси и величина его зависит от характера электролиза. Если потенциал осаждения анализируемого металла в нормальном растворе известен, то $\varepsilon_1^{Me_1}$ можно определить по формуле Нернста:

$$\varepsilon_1^{Me_1} = \varepsilon_0^{Me_1} + \frac{RT}{nF} \ln c_1^{Me_1}.$$

Если известен предельный катодный потенциал, при котором следует прекратить электролиз основного металла ($\varepsilon_2^{Me_1}$), то конечная концентрация электроосаждаемого металла определится из уравнения:

$$\varepsilon_2^{Me_1} = \varepsilon_0^{Me_1} + \frac{RT}{nF} \ln c_2^{Me_1}, \quad (2)$$

* Под c подразумевается ионная концентрация.

отсюда

$$c_2^{\text{Me}_1} = e^{\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) n F}{RT}}$$

Когда процесс протекает при нормальной температуре, то

$$c_2^{\text{Me}_1} = 1.10^{\frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) n}{0.058}}$$

Таким образом, имея перед собой анализируемый объект, количественный состав которого следует определить, зная нормальные потенциалы разряда ионов основного компонента и его примеси и задавшись предельным катодным потенциалом (он должен иметь более положительное значение по отношению к потенциалу разряда примеси), мы можем вычислить ту концентрацию, к которой придет отделяемый катион в результате электролиза, и, следовательно, решить вопрос о возможности электролитического отделения катионов от примесей при данных условиях. Особенно важное значение имеет подобное предвидение для комбинированного электрохимического метода анализа (электроанализ и полярография).

При электролитическом отделении металлов от примесей, потенциалы которых относительно близки друг к другу (например медь и висмут), задаваясь остаточной концентрацией отделяемого катиона, которая не должна мешать полярографическому определению второго компонента. Тогда мы можем определить катодный потенциал, при котором не будет происходить совместного электроосаждения катиона, предназначенного для полярографического анализа. Неполнота отделения электролизом основного компонента не имеет значения, так как аналитик в данном случае интересуется не количественным определением основного металла, а определением его примесей. Если необходимо иметь аналитические данные по основному компоненту, то оставшееся количество этого компонента, не отделенное электролизом, может быть учтено полярографическим анализом.

При полярографическом анализе малых количеств более благородного металла в растворе электролита основного компонента, потенциал осаждения которого близок к потенциалу выделения полярографируемого иона (например анализ висмута в свинцовом электролите), этот электролит не может играть роль фона при определении таких металлов. При попытке получить более полное электролитическое осаждение небольших количеств этого более благородного компонента (примеси), который, естественно, в процессе электролиза становится все более отрицательным и катодный потенциал которого поэтому налагается на потенциал выделения основного компонента, происходит совместное осаждение основного металла и его примесей. Но совместное электроосаждение незначительного количества основного компонента с анализируемой примесью не имеет решающего значения. С целью возможно полного осаждения примесей мы можем допустить электролиз незначительных количеств основного компонента, так как это количество не будет мешать последующему полярографированию исследуемых примесей. Но совместное электроосаждение незначительного количества основного компонента с анализируемой примесью не имеет решающего значения. С целью возможно полного осаждения примесей мы можем допустить электролиз незначительных количеств основного компонента, так как это количество не будет мешать последующему полярографированию исследуемых примесей. Совместно осажденные на катоде металлы растворяются и полярографируются на соответствующем фоне.

Тогда диапазон катодных потенциалов расширяется до

$$\varepsilon = \varepsilon_1^{\text{Me}_1} - \varepsilon_1^{\text{Me}_2}, \quad (3)$$

где $\epsilon_1^{Me_1}$ — потенциал разряда основного металла (менее благородного). Область же практического выделения анализируемой примеси для данного случая, т. е. область, при которой мы ведем электролиз, определится формулой:

$$\epsilon = \epsilon_2^{Me_1} - \epsilon_1^{Me_1}. \quad (4)$$

Следовательно, в круг предлагаемого комбинированного электрохимического анализа могут войти объекты, состоящие из смеси металлов с близкими потенциалами выделения, обычный электроанализ которых вследствие этого затруднен. Необходимо еще раз подчеркнуть то особенно важное значение, которое имеет этот метод при анализе очень малых количеств загрязняющих веществ, входящих в состав металлов, металлических сплавов и горных пород.

Можно задаться предельной концентрацией основного компонента, которая не будет мешать полярографированию примесей, оставшихся не осаждаемыми. Тогда мы можем вычислить предельный катодный потенциал, который будет соответствовать этой концентрации и при котором должен быть прекращен электролиз основного компонента

$$\epsilon_2^{Me_1} = \epsilon_0^{Me_1} + \frac{RT}{nF} \ln c_2^{Me_1}.$$

Область катодных потенциалов при электролизе основного металла, исходя из первоначальной и конечной концентрации, будет

$$\epsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1^{Me_1}}{c_2^{Me_1}} \quad (5)$$

или, если электролиз ведется при нормальной температуре, то

$$\epsilon = \frac{0,058}{n} \lg \frac{c_1^{Me_1}}{c_2^{Me_1}}.$$

Само собой разумеется, что электролиз металлов с близкими потенциалами разложения необходимо вести при контроле катодного потенциала.

На рис. 7 изображена область электролитического выделения висмута и кадмия.

Итак, при анализе цветных металлов комбинированным электрохимическим методом могут встретиться три основных случая:

а) 1-й с л у ч а й — основной металл менее благороден, чем его «спутники», которые имеют значительно более положительный потенциал восстановления. В этом случае обыкновенно обходятся без предварительного отделения основного металла и примесь полярографируется на фоне индифферентного электролита этого металла. Например медь, кадмий, свинец и висмут можно полярографировать на «фоне» солей цинка, алюминия и т. д. Если потенциал восстановления совместно с присутствующими основным металлом и его спутниками недостаточно удалены друг от друга, возможны искажения полярографических волн.

б) 2-й с л у ч а й — основной компонент имеет значительно более положительный потенциал восстановления, чем его «спутники». В этом случае легко применить комбинированный метод (электроанализ и полярографию) с предварительным электроосаждением более благородного металла. Отделение протекает быстро и без помех, так как в данном случае аналитик может не добиваться полноты электроосаждения металла. Оставаясь в анализируемом растворе в незначительном количестве, этот

металлы не будет мешать полярографированию примесей. Этим методом можно определять цинк в металлическом кадмии, кадмий, цинк и свинец в красной меди и т. д.

Применяя контроль катодного потенциала при электролитическом разделении металлов, можно полярографически определять висмут в красной меди, цинк — в металлическом никеле или кобальте.

в) 3-й случай — основной компонент менее благороден, чем металлы, играющие роль загрязнений; причем потенциалы как основного

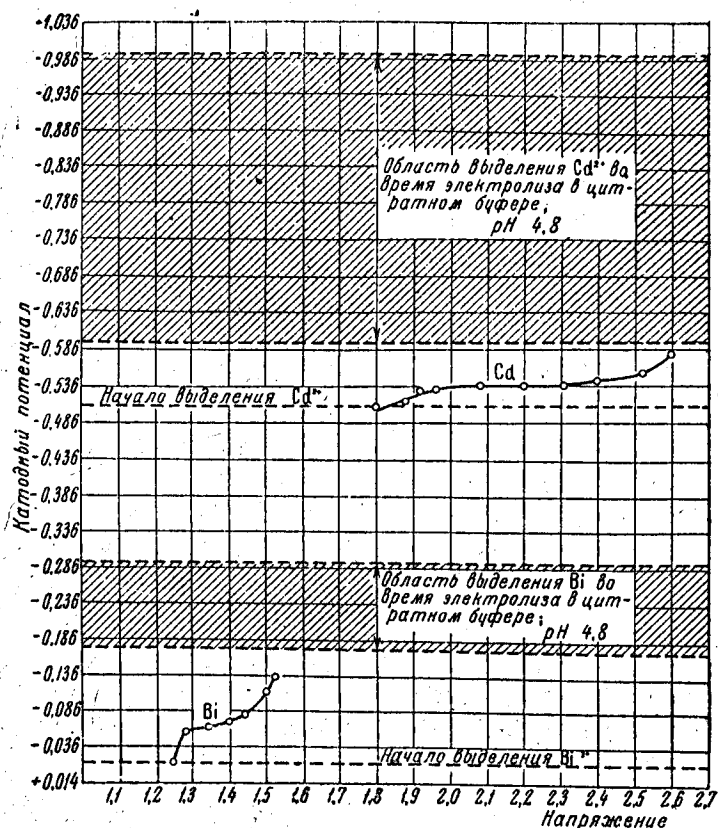


Рис. 7. Область электролитического выделения висмута и кадмия. Кривые зависимости катодного потенциала от напряжения

металла, так и металлов-загрязнителей не слишком далеко удалены друг от друга. В этом случае электроаналитический метод отделения не всегда прост и анализ представляет большие затруднения, главным образом потому, что менее благородный основной металл вследствие относительно большой концентрации становится наиболее положительным, а металл, составляющий загрязнение (являющийся более благородным), вследствие очень малой концентрации становится наиболее отрицательным и его потенциал осаждения будет очень близко приближаться к потенциалу основного металла. Полярографирование примесей на фоне этого основного компонента не приводит к желательным результатам, так как этот «фон» сильно влияет на положение потенциала более благородного, полярографируемого металла, и полярографическая волна сильно деформируется. Провести электроаналитическое отделение металла-загрязнителя с более положительным потенциалом разложения в этом случае пред-

ТАБЛИЦА 4

№ по порядку	Электролитная среда при разделении металлов	Примеси в основном компоненте	Свинец		Кадмий		Медь		Цинк		Висмут	
			взято в г	полярографически найдено в г	взято в г	полярографически найдено в г	взято в г	электроаналитически найдено в г	взято в г	полярографически найдено в г	взято в г	полярографически найдено в г
1	Азотнокислая	Медный кек 0,5	0,0464 *	0,0466 *	0,0038	0,0037	0,2405	0,2382 ***	—	—	—	—
2	Азотнolimоннокислый буферный раствор 0,045 M	Медный кек 1,0	0,0051 **	0,0048	0,008	0,0083	0,482	0,458 ***	—	—	—	—
3	То же 0,13 M	Взвешенный металл 1,0	—	—	—	—	—	—	0,005	0,0052	—	—
4	» 0,13 M	Взвешенный металл 1,0	—	—	0,0057	0,0055	—	—	—	—	—	—
5	Солянолимоннокислый буферный раствор 0,045 M	Cd металл 2,0	—	—	—	—	—	—	0,002	0,00210	—	—
6	Азотнolimоннокислый буферный раствор	Pb металл 2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,001	0,00098

* При электролизе азотнокислой вытяжки медных кеков орджоникидзевского комбината «Электроцинк» (после освобождения от железа) одновременно осаждались медь на катоде и свинец в виде PbO_2 на аноде.

** В азотнокислой вытяжке медных кеков после освобождения от железа добавлялся лимоннокислый натрий в количестве 2,0 г (рН 4,5—4,8) и смесь подвергалась электролизу при напряжении в 1 В при температуре 45—50°; медь осаждалась на катоде, свинец оставался в растворе и совместно с кадмием полиграфировался (при добавлении до 10% NH_4Cl и до 5% NH_4OH).

*** Оставшаяся неосажденной в электролизном растворе медь фиксировалась на полярграмме и поэтому может быть учтена в случае необходимости.

ставляет большие затруднения; его электроосаждение требует тщательного контроля катодного потенциала и особых условий, чтобы выделить малые количества примесей, не выделяя при этом значительных количеств основного компонента. Примерами таких определений могут служить анализ висмута в металлическом свинце, определение малых количеств меди в висмуте, свинца в кадмии, кобальта в никеле и т. д. Но эти определения становятся возможными, если применять тщательно подобранные буферные растворы с определенным рН, в состав которых входят комплексообразователи.

Мы исследовали электролиз цветных металлов в присутствии цитрат- и тартрат-ионов с применением платиновых, медных амальгмированных и алюминиевых электродов. Возможно применение никелевых, кобальтовых и других электродов из менее благородных металлов, ионы которых имеют сильно отрицательный потенциал восстановления. В случае применения алюминиевых и других электродов из неблагородных металлов растворяющиеся аноды этих металлов создают «фон» для полярографирования. Но можно эти аноды заменить платиновыми (комбинированные электроды).

Комбинированные электрохимические методы во много раз сокращают время анализа и делают их значительно надежнее по сравнению с обычными химическими.

В табл. 4 приводятся результаты полярографических определений катионов цветных металлов после их отделения от основных компонентов электролитическим путем.

Выводы

1. Предложен метод комбинированного электрохимического определения малых количеств металлов, загрязняющих основной компонент; метод основан на электролитическом отделении больших масс вещества с последующим полярографированием загрязнений.

2. Электролиз при отделении металлов и последующее полярографирование ведется в одной и той же буферной среде цитратных, тартратных или других растворов при определенном рН.

3. Если в растворе присутствуют примеси с потенциалом выделения, близким к потенциалу основного металла, то электролиз производится при контроле катодного потенциала. В остальных случаях для контроля за ходом электроосаждения можно применить приблизительно постоянную разность потенциалов между анодом и катодом (колеблющуюся в небольших пределах). Такой способ в значительной мере упрощает электролитический метод анализа и позволяет в более широких пределах применить его на заводах.

4. Комбинация гравиметрического электроанализа с полярографией может с успехом заменить кропотливые методы химического анализа, так как время анализа в этом случае в значительной мере сокращается.

5. Комбинированные электрохимические анализы можно отнести к ускоренным способам количественных определений — экспресс-методам.

Поступила в редакцию
22.X.1947

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К л о б у к о в, J. prakt. Chem. NF, **33**, 475 (1886); то же **40**, 121 (1889).
- ² К и с т я к о в с к и й В. А., Докторская диссертация 1910 г. (Ленинградск. политехн. ин-т); Z. phys. Chem. **70**, 206 (1909). ³ А. Н. Т е р е н и н, Ж. физ. хим. **19**, 566 (1945). ⁴ А. Ф р у м к и н, Труды Вс. конф. по корроз. металл. (1940).
- ⁵ С а м а р ц е в, То же, **140** (1940). ⁶ Е г о ж е, ДАН II, 478 (1935). ⁷ В а г р а м я н, Труды Вс. конф. по корроз. метал. **149** (1940). ⁸ К а б а н о в, Основы электрохимии Долла **380**, 401, 517 (1937). ⁹ См. [3]. ¹⁰ И о ф а, Ж. физ. хим. **19**, 117 (1945).
- ¹¹ Sand Electrochemistry and Electrochemical Analysis, London 1940. ¹² S m i t h, Electroanalysis, Baltimore (1919). ¹³ Analyst **64**, 172 (1939). ¹⁴ B ö t t g e r, Physikalisch.

Method der analytisch. Chem. 99, 259 (1936). Leipzig; Analyst 55, 312, 495, 680 (1930).
¹⁵ L'assieur, Electroanalyse rapide, Paris, 1927. ¹⁶ Hollard, Analyse des Metaux par Electrolyse (1906). ¹⁷ Fischer, Elektroanal. Schnellmethod. глава «Die chemische Analyse», Stuttgart, 1925. ¹⁸ Classen, Quantitative Analysis by Electrolysis, London 1919. ¹⁹ Фишер и Шлейхер, Методы ускоренного электроанализа (1931). ²⁰ См. [11]. ²¹ Lingane, Ind. a. Eng. Chem. Anal. Edit. 16, 147 (1944). ²² П. Н. Коваленко и А. Ф. Арьева, Тезисы докладов конф. научн. работников Дона и Сев. Кавказа, стр. 13 (1946). ²³ П. Н. Коваленко и В. Л. Дмитриева, Ж. анал. хим., 2, 85 (1947); Коваленко, Ж. анал. хим. 2, 334 (1947). ²⁴ П. Н. Коваленко, Зав. лаб. 4, 386 (1948). ²⁵ П. Н. Коваленко, Сообщ. о научн. раб. ВХО 11—12, 21 (1944). ²⁶ См. [23]. ²⁷ П. Н. Коваленко, Тезисы докладов конф. научн. работн. Дона и Сев. Кавказа, стр. 26 (1946).