

МАКСИМУМ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ КРИВЫХ МЫШЬЯКА II. ОКОЛОКАТОДНЫЕ ДВИЖЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ МАКСИМУМА НА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КРИВЫХ

Н. Я. Хлопин, Н. А. Рафалович и Г. П. Аксенова

Молотовский Государственный фармацевтический институт
и Областная санитарно-гигиеническая лаборатория

Условия образования максимума на вольт-амперных кривых мышьяка были изложены в наших предыдущих сообщениях [11, 12]; в этом разделе нашей работы выяснен характер околокатодных явлений при появлении максимума.

Изучению причин образования максимума на полярографических кривых посвящено большое количество работ [1, 2, 4, 5-8, 14, 16-21], однако точной интерпретации этого явления пока нет. Производились исследования для выяснения роли отдельных факторов, которые могут оказывать то или иное влияние на величину диффузионного тока и форму полярографической волны при электролизе с капельно-ртутным катодом, их взаимной связи и значения при образовании максимума. В сообщениях по этому вопросу имеются некоторые противоречия и разногласия, которые могут быть объяснены условиями экспериментирования и наблюдения в каждом отдельном случае, с одной стороны, и различным истолкованием одного и того же явления, — с другой. Можно считать установленным, что иногда под общую рубрику „максимума“ относят явления совершенно различного порядка [5, 8, 16, 18, 19].

При выяснении природы максимума на вольт-амперных полярографических кривых и причин резкого увеличения диффузионного тока в определенных условиях электролиза большое внимание уделяется изучению околокатодных движений. Установлено [5, 6, 7, 8, 14, 20], что раствор возле ртутной капли редко остается неподвижным. При электролизе с капельно-ртутным катодом имеют место прежде всего следующие виды движений в электролитической ячейке: а) движение слоев раствора, прилегающих к растущей поверхности капли, нормально к ее поверхности; б) движение раствора вниз, вызываемое падением ртутной капли, и в) движение раствора в освобождаемое каплей пространство (с боков к основанию капли).

Функциональная зависимость брутто-диффузионного тока в этом случае должна определяться следующими факторами: размерами образующейся ртутной капли, продолжительностью ее жизни, составом и концентрацией регулирующего раствора и наложенным напряжением. Результирующая этих движений должна отразиться на величине диффузионного тока, несколько исказить его и в конечном счете дать то, что именуется „кажущимся“ диффузионным током. Но так как все эти факторы в определенных условиях опыта постоянны, то если они и отражаются на пропорциональной зависимости высоты полярографической волны от концентрации восстанавливающегося вещества, то в большинстве случаев настолько незначительно, что могут не приниматься во внимание.

Значительно большая роль отводится исследователями другой серии факторов, а именно: деполаризации отдельных участков поверхности ртутной

капли, движениям раствора, вызываемым перемещениями поверхности капли при изменении поверхностного натяжения на разных участках капли, наличии катионов индифферентного электролита и их концентрации, характеру движений электролита в зависимости от формы и длины капилляра и скорости истечения ртути, присутствию в растворе поверхностно-активных веществ, потенциалу электровосстановления, выделению водорода и т. д. Предполагается, что каждый из указанных факторов сам по себе и в совокупности с другими может так или иначе оказывать влияние на образование максимума, его форму и высоту и функциональную зависимость от концентрации восстанавливающегося вещества.

В задачу настоящего исследования входило изучение характера околокатодных движений при образовании максимума на вольт-амперной кривой мышьяка на фоне сульфата — слабой кислоты — солей кобальта (железа) и в зависимости от этого — решение вопроса, к какой категории следует отнести эти явления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения околокатодных движений при образовании максимума были произведены наблюдения с большим неподвижным ртутным катодом, поскольку результаты подобных наблюдений были в свое время положены в основу общеизвестной теории акад. Фрумкина и его сотрудников [1, 21]. Кроме того, изучались движения электролита и ртутного капающего катода при различных скоростях каплепадения при помощи горизонтального микроскопа визуально и с фиксацией на киноленту аппаратом типа „Киномо“. В качестве объектов для наблюдения был приготовлен ряд растворов, в присутствии которых различными исследователями были отмечены явления максимума; для сравнения были подвергнуты наблюдению и такие растворы, при электролизе которых образуются нормальные полярографические волны.

Наблюдения с большим неподвижным ртутным катодом. В наших опытах был взят кристаллизатор диаметром 125 мм, на дно которого поставлен небольшой сосудик диаметром 40 мм, высотой 10 мм. Слой ртути в большом сосуде служил анодом, в малом — катодом, при соотношении площадей 11:1. Электроды соединялись с потенциометром полярографа. Поверх ртути вливался испытуемый раствор.

Наблюдения с капающим ртутным катодом производились через горизонтальный микроскоп при увеличении в 10—20 раз. Исследуемый раствор помещался в специальную кювету с двумя параллельными стенками из тонкого стекла, расстояние между которыми было около 3 мм. Раствор соединялся с внешним анодом при помощи электролитического ключа. Опыты производились в присутствии различных индифферентных веществ, облегчающих наблюдение за происходящими движениями около ртутной капли (тальк, слюда, древесный — липовый уголь, обработанный кислотами и хорошо промытый с последующим прокаливанием). Способы освещения объекта менялись: наблюдения велись в проходящем свете и при боковом освещении (на белом фоне). Киносъемка производилась при различной экспозиции: 0.05, 0.25 и 0.5 сек. Было проверено влияние чистоты ртути: применялись обычная ртуть после возможно тщательной очистки и свежая, не бывшая в употреблении (после соответствующей промывки и сушки). При наблюдениях пользовались различными капиллярами. Геометрическая характеристика капилляров, с которыми получены приведенные ниже результаты, была определена на фоне 0.2 моля/л серноокислого натрия, 0.15 миллимоля/л уксуснокислого кобальта, 15 миллимолей/л уксусной кислоты и 0.01 миллимоля/л As_2O_3 при -1.3 В:

№1 при $t = 5$ сек.: $m^{1/2} = 1.94$ мг/сек., $t^{1/2} = 1.307$ сек.; $m^{1/2}/t^{1/2} = 1.56$; при $t = 1.875$: $m^{1/2} = 2.368$ мг/сек., $t^{1/2} = 1.11$ сек.; $m^{1/2}/t^{1/2} = 2.67$;

№2 при $t = 6.2$ сек.: $m^{1/2} = 1.066$ мг/сек., $t^{1/2} = 1.355$ сек.; $m^{1/2}/t^{1/2} = 1.446$; при $t = 2.07$: $m^{1/2} = 2.282$ мг/сек., $t^{1/2} = 1.128$ сек.; $m^{1/2}/t^{1/2} = 2.576$.

Поверхность капли к моменту отрыва: № 1 — 0.003 см^2 (при $t=5$ и 2); № 2 — 0.003 см^2 . Длина капилляров: 1) 11 см; 2) 10.5 см. Время каплепадения менялось: с капилляром № 1 наблюдения велись при $t=5.5$ —5 сек. и $t=1.8$ —2 сек.; с капилляром № 2 при $t=6.5$ сек. и $t=2.5$ сек.

Для ясности описания основанием ртутной капли мы называем место ее выхода из капилляра, а вершиной — противоположное полушарие, направленное вниз по ходу капли.

В тех случаях, когда в электролит вводился раствор желатины, последняя подвергалась следующей предварительной обработке: сначала желатина заливается холодной водой при 10 — 12° , выдерживается 6—8 часов, после чего вода сливается, наливается свежая и вновь выдерживается 6—8 часов; эта операция повторяется 3—5 раз; после этого объем доводится в мерной колбе до марки из расчета 2% на сухой вес и слабо нагревается до растворения желатины (при 40 — 50°).

Результаты наблюдений

I. Электролит: 0.005-н. раствор азотнокислой меди и 0.15 н. азотнокислого калия [2]

Большой неподвижный ртутный катод. При наложенном напряжении от 0 до -1.75 V никаких движений не обнаружено. При -1.8 V движение от периферии к центру.

Капельно-ртутный катод. а) $t=6.5$ —5 сек. При наложенном напряжении от 0 до -0.4 V движение электролита сначала к основанию капли (у ее выхода из капилляра), затем к ее вершине; частицы угля задерживаются на вершине капли (рис. 1, а). Обнаружено выделение молекулярного

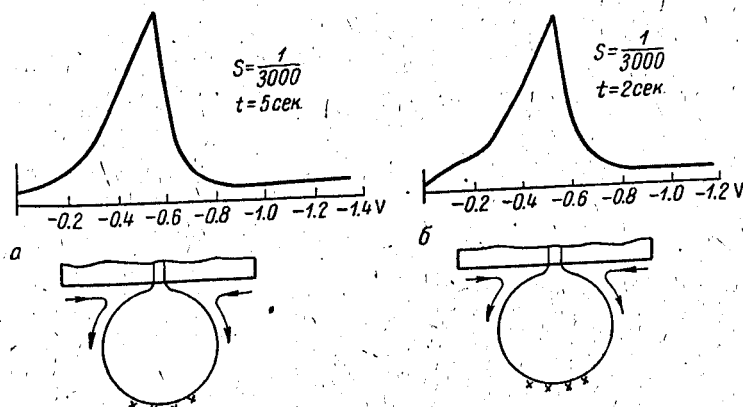


Рис 1. 0.005-н. азотнокислой меди, 0.15-н. азотнокислого калия в интервале напряжений от 0 до 0.6 V .

водорода. При -0.5 V более энергичное движение и перемена направления потока: в первые две секунды движение к основанию капли и затем вращательные (вихревые около поверхности капли); в последние три секунды остановка движений. Пик максимума при -0.6 V . От -0.7 до -1.0 V остановка движений (если не считать легкого взмучивания после отрыва капли). При добавлении 2 капель 0.1% раствора желатины (на 2 мл) максимум не подавлен, вращение поверхности капли продолжается; при 3 каплях желатины максимум подавлен и движения прекратились.

б) $t=2.5$ —2 сек. При наложенном напряжении от 0 до -0.7 V вихревые движения электролита с боков к основанию капли, затем к ее вершине; на верхнем полушарии капли (на вершине) частицы угля задерживаются (рис. 1, б). Пик максимума при -0.75 V с изменением направления движе-

ний электролита от вершины к основанию капли; такие движения продолжаются от -0.8 до -1.1 V, хотя возрастания диффузионного тока при этом не наблюдалось. При добавлении 3 капель 0.1% желатины максимум не исчез; поток электролита снизу к вершине капли и затем к концу капилляра; круговое движение поверхности ртути. Вихревые движения у основания капли исчезли.

II. Электролит: 0.1 миллимоля/л хлорида кобальта, 15 миллимолей/л диметилглиоксима, 1 н. сернокислый аммоний, 1 н. аммиак, 0.01 -н. сульфит натрия [9]

Большой неподвижный ртутный катод. При наложенном напряжении от -0.9 до -1.36 V наблюдается небольшое движение поверхности катода от периферии к центру. При -1.5 V интенсивное движение от центра к периферии.

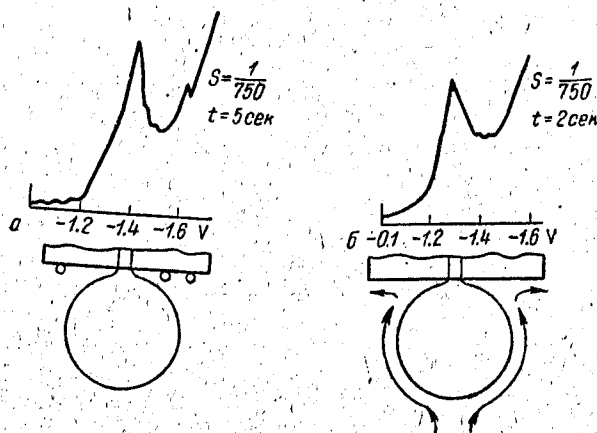


Рис 2. 15 миллимолей/л диметилглиоксима, 1 н. сернокислый аммоний, 1 н. аммиак, 0.1 миллимоля/л хлористого кобальта и 0.01 н. сульфита натрия в интервале от -1.0 до -1.8 V

Капельно-ртутный катод. а) $t = 6.5-5$ сек. От 0 до -1.8 V никаких движений электролита не обнаружено, хотя имело место увеличение диффузионного тока с максимумом в интервале от -1.2 до -1.4 V. Начиная с -1.2 V наблюдалось выделение молекулярного водорода (рис. 2, а). При -1.9 V началось движение электролита и поверхности капли в течение первых двух секунд жизни капли с остановкой в течение последних секунд. При добавлении 4 капель 0.1% раствора желатины (на 2 мл) максимум не подавлен, но движения отсутствуют.

б) $t = 2.5-2$ сек. От -0.8 до -1.2 V легкое взмучивание раствора после отрыва капли; при -1.3 V наблюдается движение электролита в течение первых двух секунд жизни капли с последующей остановкой. От -1.4 до -1.5 V энергичное круговое движение электролита в течение всей жизни капли, а также и поверхности капли (рис. 2, б). При -1.6 V некоторое замедление движений. Далее от -1.7 до -2.0 V энергичные круговые движения. После добавления 4 капель желатины высота максимума понизилась, но форма не изменилась; движения несколько замедляются.

III. Электролит: 2.8×10^{-5} моля/л цистеин-хлоргидрата, 0.1 моля/л аммиака, 20 мл 0.002 н. хлорида кобальта [15]

Капельно-ртутный катод. а) $t = 6.5-5$ сек. Максимум на полярографической кривой в интервале от -1.0 до -1.2 V. При наложенном напряжении от -0.9 до -1.7 V никаких движений электролита не обна-

ружено; от -1.8 до -1.9 V установлено выделение молекулярного водорода, но никаких сколько-нибудь заметных движений электролита. При -1.9 V энергичное вращение поверхности капли и электролита от вершины к основанию (рис. 3а).

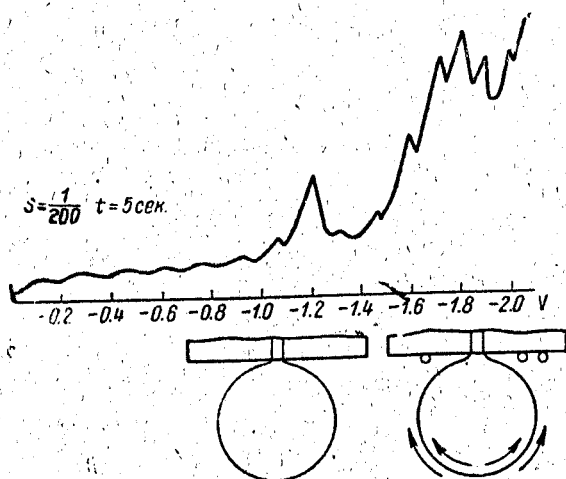


Рис 3а. 2.8×10^{-5} моля/л цистеин-хлоргидрата, 0.1 моля/л аммиака, 20 мл 0.002 н. хлорида кобальта.

б) $t = 2.5 - 2.0$ сек. Максимум на полярографической кривой в интервале от -1.1 до -1.2 V. Имеет место при этом выделение молекулярного

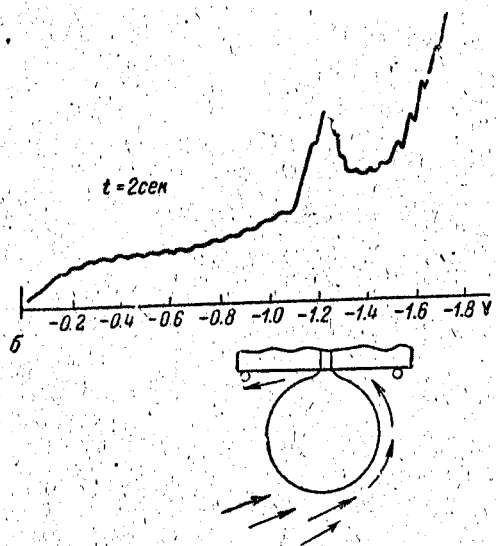


Рис. 3б. 2.8×10^{-5} моля/л цистеин-хлоргидрата, 0.1 моля/л аммиака, 20 мл 0.002-н. хлорида кобальта.

водорода. При наложенном напряжении от 0 до -1.7 V энергичное круговое вращение поверхности капли и поток электролита по направлению к капле и круговые движения около основания капли (рис. 3б). После добавления 4 капель 0.1% раствора желатины (на 2 мл) высота максимума

понижилась; максимум приобрел более закругленную форму; отмечено замедление вращательных движений электролита.

IV. Электролит: 0.2—0.4 моля/л сернокислого магния (или натрия), 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.15 миллимоля/л сернокислого кобальта, 0.01 миллимоля/л As_2O_3 .

Большой неподвижный ртутный катод. При наложенных напряжениях от -1.2 до -1.45 V слабое движение поверхности катода от периферии к центру; при -1.6 V интенсивное вращательное движение.

Капельно-ртутный катод. а) $t = 6.5-5$ сек. Максимум на полярографической кривой в интервале от -1.1 до -1.35 V. При наложенных напряжениях от -0.9 до -1.2 V никаких движений не обнаружено. От -1.2 V периодическое движение электролита; от -1.225 до -1.275 V движение электролита в течение первых 2—3 секунд жизни капли с остановкой в течение последних двух секунд. При -1.3 V остановка движений

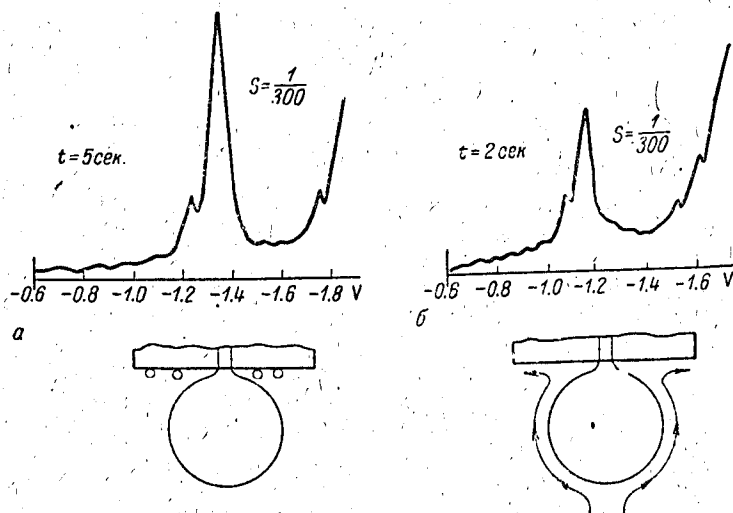


Рис 4. 0.2 моля/л сернокислого натрия, 15 миллимолей/л уксусной кислоты, 0.15 миллимоля/л уксуснокислого кобальта, 0.01 миллимоля/л As_2O_3 .

с периодическими небольшими движениями электролита (небольшие движения светового зайчика на шкале). Пик максимума при -1.325 V. Появление молекулярного водорода у основания капли (рис. 4, а). После добавления 4 капель 0.1% раствора желатины максимум не подавлен, движения электролита и поверхности капли незаметны.

б) $t = 2.5-2$ сек. Максимум на вольт-амперной кривой в интервале от -1.0 до -1.3 V. От -0.8 до -1.7 V энергичные круговые движения электролита около капли. Пик максимума при -1.3 V, но остановки движений не обнаружено (рис. 4, б). После добавления 4 капель 0.1% желатины максимум получил несколько закругленную форму; высота понизилась; продолжают энергичные движения электролита и поверхности капли.

V. Электролит: 100 микрограмм/мл уксуснокислого кадмия. 0.2—0.8 моля/л сернокислого натрия, 15 миллимолей/л уксусной кислоты

Капельно-ртутный катод. а) $t = 5$ сек. Нормальная полярографическая волна при потенциале полуволны -0.65 V. При наложенных напряжениях от 0 до -0.6 V слабые движения электролита, вызываемые падением

капли. От -0.6 до -0.7 V увеличение диффузионного тока на 2.24 микроампера и слабые круговые движения около основания капли (рис. 5, а).

б) $t = 2.5 - 2$ сек. От -0.3 до -0.9 V энергичные круговые движения электролита; в интервале от -0.3 до -0.6 V увеличения диффузионного тока не наблюдается; от -0.6 до -0.7 V имеется увеличение диффузионного тока на 3.08 микроампера, после чего движение светового зайчика на шкале почти приостанавливается, хотя энергичное движение электролита не прекращается (рис. 5, б). После добавления 4 капель 0.1% раствора желатин в интервале от -0.6 до -0.7 V увеличение диффузионного тока и энергичные круговые движения электролита. Форма и высота полярографической волны остаются без изменения. Величина коэффициента диффузии по

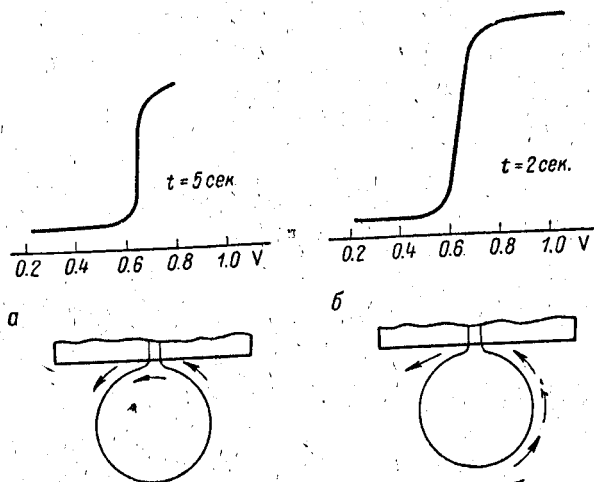


Рис. 5. 100 микрограмм/мл уксуснокислого кадмия, $0.2 - 0.8$ моля/л сернокислого натрия, 15 миллимолей/л уксусной кислоты.

уравнению Ильковича указывает, что при образовании полярографической волны кадмия в условиях опыта реакция катализа не имеет места:

$$D = \left[\frac{5.762}{605 \cdot 2 \cdot 0.8 \cdot 2.282 \cdot 1.128} \right]^2 \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1} = 0.53 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Необходимо отметить, что при перемене капилляров характер и направление движений электролита несколько изменяются, но форма максимума во всех случаях остается одинаковой.

Обсуждение результатов наблюдений

Прежде чем приступить к обсуждению полученных результатов, необходимо напомнить некоторые высказывания разных исследователей, изучавших явления максимума на вольт-амперных кривых.

Акад. Фрумкин и его сотрудники [1, 21] объясняют явления максимума саморазмешиванием, вызываемым движениями поверхности ртутной капли. Эти движения определяются разностью поверхностных натяжений в различных частях катода и изменениями поверхностных натяжений во времени.

Антвейлер [14, 17] рассматривает движения поверхности ртути как электрокинетические, скорость которых достигает значительной величины вследствие отсутствия больших сил трения, которые имеются у поверхности твердого тела, и подвижности зарядов внутренней обкладки двойного слоя, вызванной высокой электропроводностью ртути. При этом, в отличие от случая электрокинетического движения у поверхности твердого тела, двойной слой у поверхности ртути движется как одно целое. Антвейлер считает существенным для возникновения явлений максимума прохождение тока через границу раствор — металл.

Штакельберг [20, 17] внезапное изменение от максимального тока до диффузионного приписывает задерживающему действию индифферентных катионов в двойном слое при высокой плотности тока.

Кольтоф и Лингейн [17] считают, что величина максимума зависит от времени каплепадения, делаясь меньше при медленном каплепадении.

Крюкова и Кабанов [6, 7, 8] пришли к заключению, что скорость движения раствора зависит от размеров капилляра и притом неодинаково при разных потенциалах. Изменение скорости движений с потенциалом может привести к образованию "ложной" волны, не связанной ни с каким новым процессом, причем в случае работы с капиллярами, оттянутыми на длинный конус, ложная волна выражена слабее; ложная волна чаще наблюдается при работе с короткими капиллярами. Для того чтобы прекратить движение раствора вниз, вызванное падением ртути, необходимо увеличить скорость каплепадения до 1 сек. Крюкова [6] установила, что адсорбирующиеся на границе раздела ртути — раствор вещества тормозят движение поверхности ртути в той области потенциалов, в которой они адсорбируются.

Иофа, Лосьев и Третьяков [3] отметили, что выделение молекулярного водорода начинается при -2.0 В; при более положительных потенциалах выделение молекулярного водорода не было отмечено; в стадии выделения водорода движение поверхности ртути почти совсем прекращается.

Сопоставляя данные наших наблюдений, мы можем констатировать, что аналогия процессов, происходящих на большом неподвижном и на капающем ртутном катодах, может быть установлена только при потенциалах отрицательнее -1.8 В. В этом случае мы имеем возможность наблюдать одновременные движения поверхности ртутного катода, потока электролита и образование максимума на полярографической кривой. Что же касается интервала наложенных напряжений от 0 до -1.8 В, то в этом случае явления настолько разнообразны, что представляют большие трудности в смысле их обобщения.

При $t = 1.8-2.5$ сек. как образование максимума, так и нормальной полярографической волны во всех рассмотренных нами случаях сопровождается интенсивными движениями электролита и поверхности ртутной капли. Необходимо, однако, отметить, что характер этих движений неодинаков и меняется даже в зависимости от геометрической характеристики капилляра, но эти изменения не отражаются на форме кривой. Добавка желатины даже в таких количествах, как это имело место в наших опытах, отразилась только на высоте и в некоторых случаях на форме максимума (за исключением волны кадмия, которая осталась без изменения). Что же касается движений электролита, то в некоторых случаях можно было заметить лишь некоторое замедление движений.

Значительно больший интерес представляют явления, происходящее при $t = 6.5-5$ сек. Здесь в целом ряде случаев нельзя было заметить не только движений поверхности ртутной капли, но даже и самого электролита (не считая, конечно, легких взмучиваний при отрыве капли), между тем наблюдалось образование прекрасно выраженного максимума. Исключение составил раствор азотной кислоты меди, в присутствии которого образование максимума сопровождалось интенсивными движениями у основания ртутной капли. Круговые движения электролита у основания капли наблюдались и при восстановлении кадмия, хотя полярографическая волна имела вполне нормальную форму.

Из приведенных выше данных геометрических характеристик применявшихся капилляров нетрудно подсчитать, что, несмотря на разность во времени каплепадения, общая поверхность капли для одного и того же капилляра может считаться одинаковой; следовательно, увеличение высоты максимума в I, II и IV опытах можно отнести за счет продолжительности взаимодействия между поверхностью капли и электролита, т. е. продолжительности процесса в двойном электрическом слое. Однако, в III и V опытах, помимо этого, принимают участие и другие факторы, так как здесь при замедленном каплепадении высота волны ниже, чем при быстром каплепадении.

При $t = 5$ и $t = 2$ мы имеем такие соотношения между величинами диффузионного тока; $I = 33 : 27$; $II = 16 : 13$; $III = 10 : 22$; $IV = 29 : 14$; $V = 7 : 10$. Отсюда следует, что изменение времени каплепадения даже в пределах одного и того же интервала напряжений для разных электролитов отражается неодинаково на высоте максимума. Это обстоятельство указывает на трудность обобщений при электролизе с капаящим катодом, хотя такие попытки и делаются^[17].

Наблюдая движения электролита при электролизе с капаящим ртутным катодом, мы имели возможность отметить случаи потоков электролита от анода по направлению к катоду (рис. 3,б и 5,б). Это движение особенно характерно, когда внешний анод соединен с исследуемым электролитом солевым мостом. Направление потока и его интенсивность дают основание предполагать, что это движение вызвано совокупностью действия нескольких факторов, причем если такое движение основной массы электролита отражается на высоте полярографической кривой, то форма последней при этом не изменяется.

Сопоставление сделанных нами и другими исследователями наблюдений подтверждает сложность процесса образования максимума. Фрумкин и Левич^[10] отмечают, что, несмотря на большое количество работ по этому вопросу, нет достаточной ясности в вопросах о влиянии электролита на движение поверхности ртути, о гидродинамических свойствах этой поверхности в проводящих ток растворах и о взаимодействиях между электрокапиллярными и электрокинетическими движениями.

Остается без объяснения и специфическое действие восстанавливающихся веществ при образовании максимума.

Таким образом, точная интерпретация явлений максимума в настоящее время представляется весьма затруднительной.

В свете этих соображений известный интерес представляет рассмотрение нашего частного случая восстановления кадмия и мышьяка в присутствии одного и того же регулирующего раствора.

При $t = 1.8 - 2.5$ и в том и другом случае мы наблюдаем интенсивное движение электролита и поверхности ртутной капли, однако с совершенно различными результатами: в первом случае образуется нормального вида полярографическая волна, во втором — резко выраженный максимум; волна кадмия с ускорением каплепадения увеличилась, что находится в согласии с наблюдениями других исследователей^[4, 7] относительно прироста диффузионного тока за счет дополнительного приноса восстанавливающегося вещества при движении электролита; максимум мышьяка, наоборот, несколько понизился, несмотря на интенсивность движений электролита и поверхности ртутной капли.

При $t = 6.5 - 5$ сек. картина обратная: при восстановлении кадмия движения электролита незначительны и высота волны соответственно ниже; при восстановлении мышьяка движения электролита незначительны и имеют непостоянный характер, но высота максимума больше. Следовательно, при образовании максимума, кроме движений электролита и поверхности ртути, имеются факторы, которые оказывают влияние не только на высоту максимума, но и на самый процесс резкого снижения до диффузионного тока.

Выяснение этого вопроса связано с изучением реакций, происходящих на капельном ртутном катоде при восстановлении мышьяка.

Выводы

1. Произведены наблюдения около катодных движений при электролизе различных электролитов с большим неподвижным и капаящим ртутным катодами.

2. Установлено, что внешнее сходство явлений в рассмотренных случаях имеет место только при потенциале отрицательнее -1.8 В.

3. В интервале напряжений от 0 до -1.8 В имеют место случаи, когда образование максимума не сопровождается заметными движениями электролита и поверхности ртутной капли; наблюдаются случаи, когда при энергичном движении электролита образуется нормальная полярографическая волна без максимума.

4. Процесс образования максимума на вольт-амперной кривой мышьяка сопровождается выделением молекулярного водорода и различной интенсивности и постоянства движениями электролита и поверхности ртутного катода в зависимости от времени каплепадения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Б. Брунс, А. Фрумкин, З. Иофа, ЖФХ, *13*, 6, 786 (1939).—[2] Я. Гейровский. Полярографический метод. ОНТИ, 70—84, 179 (1939).—[3] Иофа В. Лосьев и И. Третьяков, ЖФХ, *XIX*, 7, 358 (1945).—[4] Т. Крюкова, Зав. лаб., *IX*, 7, 691 (1940).—[5] Т. Крюкова, ЖФХ, *XX*, 10, 1179 (1946).—[6] Т. Крюкова и Б. Кабанов, ЖФХ, *XVII*, 10, 1454 (1939).—[7] Т. Крюкова и Б. Кабанов, ЖФХ, *XV*, 4, 475 (1941).—[8] Т. Крюкова и Б. Кабанов, ЖОХ, *XV*, 4—5, 294 (1945).—[9] А. Стромберг и А. Зелаянская, ЖОХ, *XV*, 4—5, 303 (1945).—[10] А. Фрумкин и В. Левич, ЖФХ, *XIX*, 12, 573 (1945).—[11] Н. Хлопин, ЖОХ, *18*, 364 (1948).—[12] Н. Хлопин, Н. Рафалович и Г. Аксенова, ЖАХ, *3*, 1 (1948).—[14] H. Antweiler, Z. Elektroch., *44*, 831, 888 (1938).—[15] R. Brdicka, Collect. d. Trav. Chim. d. Tschecoslov., *4*, 148—164 (1933).—[16] T. Kolthoff, Ind. Eng. Chem. An. Ed., *14*, 3, 195 (1942).—[17] I. Kolthoff a. J. Lingane. Polarography, 127, 129, 132, 134, 200 (1946).—[18] I. Kolthoff a. E. Orlemann, Ind. Eng. Ch. An. Ed., *14*, 4, 321 (1942).—[19] E. Orlemann a. I. Kolthoff, J. Am. Soc., *64* (1942).—[20] Stackelberg, Z. Elektroch., *45*, 466 (1939).—[21] A. Frumkin u. B. Bruns, Acta phys. chim. *1*, 2, 232 (1934).

Поступило в Редакцию
12 апреля 1947 г.