

М. Т. КОЗЛОВСКИЙ

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА
ЗА 1950 — 1952 гг.

Среди различных методов химического анализа электрохимические методы наиболее пригодны для осуществления автоматического и телемеханического контроля производства. Некоторые из них, например полярография, с успехом могут применяться в качестве экспрессных методов, давая возможность в то же время определять весьма малые количества вещества. Электрохимическим способом вещество может быть выделено без введения в раствор каких-либо реактивов, что является весьма ценным в тех случаях, когда приходится проводить отделение основного компонента исследуемого объекта от сопутствующих примесей с целью определения последних.

В настоящем обзоре рассмотрены появившиеся за последние три года работы по электрохимическим методам анализа, за исключением полярографии, потенциометрии, кондуктометрии и амперометрического титрования, которым были посвящены специальные обзоры [1, 2, 3]. Таким образом, данный обзор включает работы по «классическому» электроанализу, т. е. по методам, в которых электрический ток используется только для выделения определяемого вещества, по внутреннему электролизу и цементации, а также работы по кулонометрическому анализу. При рассмотрении «классических» методов электролиз с ртутным катодом выделен в особый раздел.

«Классический» электроанализ

За исключением широко вошедших в лабораторную практику электролитических способов определения меди и свинца, другие методы классического электроанализа имеют в заводских лабораториях сравнительно малое применение. Однако за последние годы отмечается повышение интереса к электролитическим методам выделения и отделения металлов друг от друга, в особенности при определении следов металлов. Обычные химические методы здесь часто оказываются неприменимыми в связи с явлениями соосаждения. Хотя при электролитических разделениях также приходится считаться с образованием на катоде интерметаллических соединений и твердых растворов — явлением, аналогичным соосаждению, — эти процессы вызывают все же меньшие помехи. Применение же электролиза с контролем катодного потенциала дает возможность производить и более тонкие разделения. Хотя такой прием был предложен еще в 1907 г., однако он получил широкое распространение лишь за последние десятилетия, когда были сконструированы приборы, позволяющие автоматически контролировать потенциал в процессе электролиза.

В тех случаях, когда приходится количественно определять основной компонент какого-нибудь сплава или руды и содержащиеся в них примеси, весьма удобным является сочетание классического электроанализа с другими электрохимическими методами, например с полярографией. Такой прием был предложен и успешно разрабатывался в течение последних лет П. Н. Коваленко, применившим электролиз с контролем катодного потенциала или с контролем приложенного напряжения для отделения основного металлического компонента от других подлежащих определению металлов. Автор [4] выделял большие количества висмута, меди, кадмия, свинца электролизом цитратных или тартратных их растворов при различных значениях рН. Остающиеся в растворе металлы, присутствующие в малых количествах, определялись затем полярографически.

В литературе описано [5] последовательное определение в одном и том же растворе меди, висмута, свинца и олова электролизом с контролем катодного потенциала. Процесс осуществляется так же, как и в работах П. Н. Коваленко, в тартратной среде при различных значениях рН и в присутствии гидразина в качестве анодного депольризатора. Определение указанных четырех металлов требует около 4 час. и заканчивается весовым путем, причем выделение металлов проводится на одном и том же катоде с последовательным наслаиванием их друг на друга.

«Комбинированный» метод электроанализа рекомендовался и другими авторами [6]. Ряд работ был посвящен различным новым приборам для электролиза с автоматическим контролем катодного потенциала [7—9].

По величине стандартных потенциалов некоторые авторы [10] считают возможным разделить металлы на пять групп: 1 — серебро и ртуть, 2 — медь, висмут и сурьма, 3 — свинец и олово, 4 — кадмий и 5 — цинк, никель и кобальт. Металлы, стоящие в различных группах, легко могут быть электролитически отделены друг от друга, для разделения же металлов внутри каждой группы необходимо прибегать к комплексообразованию. Исследования по выяснению влияния рН на потенциалы выделения металлов из растворов тартратов и других комплексов представляют с этой точки зрения несомненный интерес. Так, П. Н. Коваленко и Л. С. Надежина [11] показали, что этим путем можно значительно раздвинуть потенциалы выделения даже таких близких по свойствам металлов, как никель и кобальт.

Одновременно П. Н. Коваленко занимался также исследованием возможности замены платиновых электродов алюминиевыми [12, 13]. В работе, выполненной совместно с

В. Л. Дмитриевой [12], была установлена возможность применения алюминиевого катода для осаждения металлического свинца из раствора цитрата при $\text{pH} = 6$. Выделение свинца на аноде исключалось добавлением гидразинхлорида. Метод был применен для отделения свинца с целью последующего полярографического определения цинка. В другой работе эти же авторы [14] используют алюминиевый электрод для выделения на нем цинка, кадмия, меди, висмута и свинца, а также для разделения некоторых из этих металлов.

А. С. Андреев, О. П. Азрельян и Е. С. Пospelова [15] исследовали вопрос об определении следов никеля в присутствии больших количеств свинца. Ими было показано, что при осаждении свинца в виде сульфата наблюдается соосаждение никеля, чего не происходит при электролитическом выделении свинца на аноде в виде PbO_2 . После отделения свинца никель определялся колориметрическим способом.

И. П. Леховицкий [16] показал, что при определении следов алюминия в присутствии больших количеств цинка можно, вместо ртутного катода, применить для выделения цинка омедненный платиновый электрод, проводя электролиз из сульфатного раствора.

Н. А. Масляев [17] проводил ускоренное определение цинка в латунных электролитах после удаления меди и разложения цианидных комплексов электролизом раствора цинката на сетчатом латунном катоде с железным анодом при силе тока в 10 а; продолжительность определения составляет 5—8 мин.

Разработано также определение двухвалентного олова из хлоридных растворов [18], микроопределение свинца в бронзах путем его выделения в виде двуокиси на аноде из растворов, содержащих плавиковую и азотную кислоты [19], отделение серебра от меди электроосаждением из аммиачного раствора [20] и определение свинца и таллия в металлическом кадмии высокой чистоты [21]. В последнем случае свинец выделяют химическим путем — соосаждением с гидроксидом железа, а таллий — на аноде электролитически из аммиачного раствора. Определение обоих металлов заканчивают полярографически. Опубликован ряд работ [22, 23] по электролитическому определению серебра, селена и теллура, висмута, золота, таллия, свинца, железа, олова, сурьмы, отдельных элементов в сплавах, например свинца и меди в бронзах и других сплавах, цинка в алюминиевых бронзах. В этих работах широко применяются хлорная и фосфорная кислоты в качестве электролитов, а гидразин и гидроксилмин — в качестве анодных деполяризаторов. Можно отметить определение селена и теллура в виде селенидов и теллуридов меди аналогично известному методу выделения мышьяка в виде арсенида меди. Селен и теллур должны присутствовать в четырехвалентной форме. Для последующего выделения меди из селенидов и теллуридов селен и теллур окисляют перманганатом до шестивалентного состояния,

после чего выделяют электролизом металлическую медь. Селен и теллур определяют по разности. В одной из работ [23] аналогичный метод применяется для совместного выделения меди и сурьмы для отделения их от олова. Все указанные работы [22, 23] носят сугубо эмпирический, рецептурный характер и почти не затрагивают теоретических вопросов электроанализа.

Много ценных сведений по вопросам теории и практики электроосаждения металлов читатель может найти в монографии А. Т. Ваграмяна [24].

По методам электроаналитического гидрирования было опубликовано всего несколько работ. Одна из них [25] посвящена определению малых количеств мышьяка путем восстановления его на ртутном катоде. М. Т. Козловский и З. Б. Рождественская [26] изучали электролитическое восстановление трехвалентного мышьяка в щелочном растворе, в частности изучалось влияние материала катода, плотности тока и величины поверхности катода, а также определялся катодный потенциал, при котором начинается образование арсениа на платиновом и кадмиевом катодах. В работе М. Т. Козловского и Б. В. Соломина [27] изучалось восстановление трехвалентного мышьяка из кислых растворов на железном катоде; показано увеличение выхода арсениа с увеличением поверхности катода при постоянной плотности тока.

К «классическим» методам электроанализа примыкает также электродиализ. Б. С. Цывина [28] применила этот метод для отделения малых количеств (от десятых до тысячных долей процента) щелочных и щелочноземельных металлов от нерастворимых окисей и гидроксидов кислотного и амфотерного характера, например от вольфрамовой и молибденовой кислот, от гидроксидов тантала, ниобия, титана, олова и алюминия и даже гидроксидов слабо основного характера, pH начала осаждения которых не превышает 7,5 (гидроксиды кобальта и трехвалентного церия). Щелочные и щелочноземельные металлы, извлеченные диализом в катодную камеру, определялись затем либо алкалометрическим титрованием, либо колориметрическими методами.

Следует остановиться еще на одном электрохимическом методе — «электрографии», применяемом главным образом для целей качественного анализа. Метод основан, как известно, на способности ионов передвигаться под действием электрического поля и давать осадки или окрашивание с различными реагентами, встречаемыми ионами на их пути. Определение обычно выполняется на фильтровальной бумаге, смоченной раствором электролита и помещенной между электродами. И. Г. Травянский [29] применил этот метод для открытия молибдена, вольфрама, ванадия, титана, марганца, хрома, никеля, кобальта, алюминия и меди в специальных сталях. Этим методом проводилось также отделение меди от золота, платины и палладия с последующим электролитическим выделением из бумаги меди

с целью количественного ее определения [30]. Метод может быть использован также для измерения относительных скоростей диффузии [31].

Оценивая значение цитированных работ по классическому электроанализу, можно предположить, что они найдут применение главным образом для научно-исследовательских целей, для несерийных анализов и для решения специальных вопросов, например для определения следов металлов. Что же касается производственных лабораторий, выполняющих массовые анализы, в особенности лабораторий, занимающихся анализом минерального сырья, то в их практике методы классического электроанализа вряд ли смогут конкурировать даже с объемными методами, не говоря уже о колориметрии и полярографии. Относительно большая трудоемкость весового электроаналитического метода, а также необходимость в довольно громоздкой аппаратуре (при электролизе с контролем катодного потенциала) делают эти методы мало пригодными при поточном методе анализа, широко внедряющемся в практику наших передовых лабораторий.

Электролиз со ртутным катодом

За последние годы значительно усилился интерес к разделению металлов методом электролиза с ртутным катодом. По далеко не полной библиографии, опубликованной в одном из вышедших в 1950 г. обзоров, посвященных развитию данного метода [32], за последние десять лет было опубликовано примерно столько же работ по применению ртутного катода, сколько за первые 35 лет существования данного метода, т. е. с 1880 по 1915 г. Если раньше ртутный катод использовался в основном для группового разделения металлов, например для отделения мешающих примесей при определении следов алюминия в сплавах и др., то теперь ртутный катод используется для более тонких разделений. Выбор соответствующего потенциала может быть произведен на основании полученных в полярографии значений для потенциалов полуволны; кроме того, за последние годы было опубликовано несколько работ [33, 34, 35], в которых специально исследовалась зависимость величины катодного потенциала при электролизе солей различных металлов с ртутным катодом от плотности тока, концентрации металла в амальгаме, температуры и других факторов. В этих же работах изучался и обратный процесс — анодное окисление полученных амальгам. М. Т. Козловским и П. П. Цыбом [36, 37] было показано, что в ряде случаев для разделения металлов можно использовать необратимость процесса электролиза некоторых металлов с ртутным электродом; такие, например, металлы, как цинк и железо, не разделяющиеся при электролизе с ртутным катодом, легко могут быть отделены друг от друга методом анодного окисления полученной смешан-

ной амальгамы. Такое сочетание катодного и анодного процесса было использовано П. П. Цыбом [38] для отделения цинка от кобальта, а также П. П. Цыбом и М. Г. Саюном [39] для отделения цинка от кадмия при преобладающем содержании одного из этих металлов.

Различные видоизменения конструкции электролизера для проведения электролиза с ртутным катодом были предложены в ряде работ [40—45]. Наибольший интерес представляет работа В. А. Заринского, который предложил несколько типов новых приборов, в том числе оригинальный аппарат с непрерывной циркуляцией ртути.

Значительное практическое применение может получить также прибор [45], в котором под стаканом для электролиза с ртутным катодом располагается сильный магнит. Благодаря этому переходящее в ртуть железо концентрируется в нижних ее слоях, что препятствует его обратному переходу в раствор и дает возможность провести электролиз с более высоким выходом по току, значительно быстрее и с применением для катода значительно меньшего количества ртути.

И. И. Трасков и Л. И. Быкова [46] предложили при электролизе с ртутным катодом применять в качестве анода, вместо платины, свинцовую спираль, покрытую осадком двуокиси свинца.

Из других работ по электролизу с ртутным катодом упоминаем о работе В. В. Левченко и К. В. Мелешко [47], изучавших процесс электролитического восстановления органических соединений, работу [48] по отделению ряда металлов от урана, а также уже упоминавшуюся [25] работу по определению микроколичеств мышьяка и по применению ртутного катода при анализе алюминиевых бронз [49].

Заканчивая обзор работ по электролизу с ртутным катодом, отметим, что все сказанное выше относительно перспектив практического применения классического электроанализа относится также и к электролизу с ртутным катодом. Однако следует подчеркнуть научное значение электролиза с ртутным катодом с точки зрения связи этого метода с полярографией, а также его значение для развития новой области современной химии — так называемой «амальгамной химии» или «амальгамной металлургии».

Внутренний электролиз и цементация

Хотя в недавно появившемся руководстве [50] по электроанализу и уделяется очень много внимания внутреннему электролизу, главным образом в связи с тем, что он позволяет обходиться без платиновых анодов, однако количество новых работ в этой области весьма невелико. Здесь можно отметить работу А. В. Митрошиной и Л. С. Тарасовой [51], проводивших определение малых количеств меди в антифрикционных чугунах без предварительного отделения железа и без прибавления гидразина. В качестве анода они использовали железо, катодом являлась платина.

В другой работе, посвященной определению меди в стали методом внутреннего электролиза [52], сталь растворялась в смеси серной и соляной кислот, раствор нейтрализовался аммиаком, подкислялся определенным количеством серной кислоты (3 мл на 300 мл раствора), и внутренний электролиз с железным анодом проводился в присутствии гидразина. Оказалось, что устойчивые результаты получаются лишь при содержании в растворе не менее 0,01 г меди.

Упомянем еще работы по определению мышьяка [53] и сурьмы [54] в двуокиси марганца, путем совместного с медью осаждения этих металлов.

В работе М. Т. Козловского, П. П. Цыба и Е. Ф. Сперанской [36] в качестве анода для внутреннего электролиза впервые была применена амальгама натрия, что дало возможность определять такой электроотрицательный металл, как цинк, выделяя его из цинкатыных растворов.

И. Г. Дружинин и П. С. Кислицын [55] применили внутренний электролиз для определения металлических ядов в пробах биологического происхождения. Они определяли медь, серебро и висмут, применяя цинковый анод при определении меди и висмута и медный — при определении серебра. В качестве катода ими использовался графит. Разрушение органических веществ производилось обычным методом с помощью серной и азотной кислот.

Одно из видоизменений прибора диафрагменного типа для внутреннего электролиза было предложено А. Шлейхером [56]. В этом приборе перемешивание осуществляется вращением самих электродов. О применении метода внутреннего электролиза для кулонометрического анализа [57] будет сказано ниже.

С методом внутреннего электролиза тесно сопрягается процесс цементации, т. е. вытеснение металлов из растворов их солей другими металлами [58, 59].

Процесс цементации осложняется конкурирующими процессами вытеснения водорода и восстановления кислорода воздуха. При цементации смеси нескольких металлов ход процесса может определяться значениями перенапряжения для водорода на этих металлах, а также величинами произведения растворимости их гидроокисей. Кроме того, возможно образование интерметаллических соединений, что также может влиять на ход цементации.

Приведенные в упомянутых работах данные позволяют сделать вывод о перспективности применения метода цементации, в частности, цементации при помощи амальгам для целей количественного отделения и определения металлов. Работы А. Г. Стромбергера по амальгамной полярографии [60], рассмотренные в упомянутом выше обзоре по полярографии [1], и работы В. А. Циммергакла и Р. С. Хаймовича [61] по титрованию амальгам солями ртути открывают новые возможности для количественного определения металлов, перешедших в амальгаму.

В 1952 г. метод Циммергакла и Хаймовича был в интересном видоизменении использован Блеком [62] при определении кадмия в сплавах для кабельных оболочек: сплав — свинец с небольшим содержанием кадмия — растворялся в ртути, и полученная амальгама титровалась в атмосфере азота раствором свинцовой соли. При этом происходила цементация свинца кадмием амальгамы. Конец титрования устанавливался упрощенным потенциометрическим методом. В качестве электрода сравнения применялась свинцовая амальгама в слабом растворе ацетата свинца. Точность анализа такого же порядка, как и при использовании других, более сложных методов.

Завершая обзор работ по внутреннему электролизу, отметим, что общеизвестными работами Ю. Ю. Лурье и Ю. А. Черникова, повидимому, были исчерпаны почти все практические возможности данного метода. Метод цементации, на наш взгляд, заслуживает большего внимания, чем ему уделялось до сих пор. Простота метода дает возможность широкого использования его и для массовых анализов. Особого внимания заслуживает цементация амальгамами, которая иногда может заменить электролиз с ртутным катодом с контролем электродного потенциала.

Кулонометрический анализ

Одним из относительно новых методов электрохимического анализа является кулонометрия, основанная на измерении количества электричества, затраченного на восстановление или окисление определяемого вещества. Как известно, основателем кулонометрического метода является советский химик М. С. Захарьевский, опубликовавший в 1938 г. свою работу по кулонометрическому определению тяжелых металлов в пищевых продуктах [63]. Захарьевский первоначально выделял определяемые металлы на катоде обычным электролизом, а затем подвергал их анодному растворению и по количеству электричества, затраченному на растворение, определял количество данного металла. Эта идея была использована в одной из работ [64], в которой аналогичным путем определяли субмикrogramмные количества серебра — от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-10}$ г. Растворение выделившегося серебра проводилось при постепенном увеличении анодного потенциала, при автоматической записи силы тока. О способах определения количества электричества будет сказано ниже.

Метод анодного окисления был использован также для прямого кулонометрического определения железа и мышьяка [65]. Использовался электролизер с разделенными катодным и анодным пространствами. Исследуемый раствор двухвалентного железа или трехвалентного мышьяка вводился в анодное пространство, где подвергался электролизу с платиновым электродом. При определении железа использовался также другой метод — процесс не продолжался до полного окисления всего железа, а количество последнего определялось по

углу наклона прямой, выражающей изменение логарифма силы тока от времени в процессе электролиза. На основании формулы, предложенной Лингейном [66], можно вычислить из этих данных количество присутствующего вещества. Авторы указывают, что точность определения составляет около 2% относительных. Ошибка может быть, вероятно, снижена до 1%.

По прямому кулонометрическому определению металлов с применением ртутного катода за последние годы работ почти не появлялось. М. Т. Козловский, А. И. Лях и А. А. Журавлева [67] предложили способ кулонометрического определения некоторых цветных металлов не только в солянокислой среде, как это делал Лингейн¹, но и в других средах, путем введения в исследуемый раствор анодного деполяризатора, в частности гидразин-сульфата. Возможность проведения кулонометрических определений не только в солянокислой, но и в других средах, например в аммиачной, расширяет сферу применимости кулонометрического анализа и открывает возможность осуществления последовательного определения ряда одновременно присутствующих в растворе катионов.

В основном же дальнейшая разработка кулонометрического анализа проводилась в ином направлении: очень большое количество работ появилось по так называемому «кулонометрическому титрованию», заключающемуся в том, что титрующий реагент не приливается из бюретки, а получается электролитически, причем количество его измеряется по количеству электричества, затраченному на его образование.

Электролитическое получение титрующего вещества в первых работах по кулонометрическому анализу производилось непосредственно в том сосуде, в котором проводилось «титрование». В 1951 г. было предложено [68] генерировать титрующий реагент вне того сосуда, в котором находится определяемое вещество. Для этой цели применялся очень простой прибор, представляющий собой разветвляющуюся капиллярную стеклянную трубку, через которую с произвольной скоростью протекает соответствующий раствор, например раствор иодида калия в тех случаях, когда проводится титрование иодом, или раствор сульфата натрия, когда проводят анидиметрические или алкалметрические определения. Недалеко от места разветвления в трубке помещаются электроды из платиновых спиралей: в одной ветви — катод, в другой — анод. При электролизе раствора иодида калия на аноде будет генерироваться иод, при электролизе сульфата натрия на аноде получается кислота, а на катоде — щелочь. В сосуд для титрования опускается только одна из ветвей электролизера, жидкость же, вытекающая из второй ветви, не используется. Количество образующегося

реагента зависит только от силы тока, скорость же протекания раствора отразится лишь на концентрации титрующего раствора, которая в данном случае не имеет значения, поскольку количество титрующего вещества определяется кулонометрически.

Для установления конца реакции сначала применялись цветные индикаторы, в последующих же работах конечную точку стали определять с помощью вспомогательной цепи потенциометрически или амперометрически². За последние три года появились работы, в которых методом кулонометрического титрования определялись органические и минеральные кислоты и щелочи [68, 69, 70]; мышьяк при помощи электролитически получаемого иода [68, 70], четырехвалентный церий, бихромат, перманганат и ванадат при помощи двухвалентного железа, получаемого электролитическим восстановлением трехвалентного [71, 72], а также наоборот — двухвалентное железо электролитически получаемым четырехвалентным церием [73]. Во всех этих случаях конечная точка определялась потенциометрически. Амперометрический метод установления конечной точки использовался при титровании мышьяка электролитически получаемым хлором, бромом или иодом [74, 75], железа — церием [76], ванадата и перманганата — двухвалентным железом [77, 78], таллия — бромом или хлором [79]. Кроме того, хромат и ванадат титровались также электролитически получаемой одновалентной медью [80]. Была также попытка использовать в качестве титрующего агента двухвалентное серебро [81], но она не увенчалась успехом вследствие взаимодействия двухвалентного серебра с водой.

Кулонометрическое титрование было применено также для определения органических веществ, в частности анилина [82]. Анилин титровался бромом, который генерировался электролитически в некотором избытке; вблизи конечной точки ток в генерирующей цепи прерывали и выжидали в течение 30 сек.: если конечная точка еще не была достигнута, то сила тока в амперометрической цепи падала, если же конечная точка была перейдена, то сила тока заметно не снижалась. В этом случае полюсы генерирующей цепи переключались, и генерировалась одновалентная медь, при помощи которой проводилось «титрование» избытка брома. Применение такого метода обратного титрования необходимо в связи с тем, что взаимодействие анилина с бромом проходит медленно и требует избытка брома.

В другой работе [83] проводилось кулонометрическое титрование оксихинолина электрически генерируемым бромом прямым методом, но при малой силе тока, т. е. при относительно медленном его образовании.

¹ Во избежание катодного восстановления образующихся на аноде продуктов, Лингейн применял серебряный анод и электролиз проводил в хлоридных растворах.

² Мы считаем возможным использование для этой цели также и кондуктометрического метода, однако работ, в которых применялся бы этот метод, мы пока не встречали.

При кулонометрическом определении металлов по методу Захарьевского или по методу Лингейна сила тока в процессе электролиза не остается постоянной, а постепенно уменьшается до нуля. В этом случае количество электричества проще всего может быть определено при помощи кулонометра. Применение серебряного кулонометра неудобно, и поэтому обычно пользуются газовым кулонометром. В. С. Сырокомский и Т. И. Назарова [84] разработали новый тип более точного титрационного кулонометра, основанного на процессе окисления четырехвалентного ванадия.

Некоторые авторы производят определение количества электричества по кривой, выражающей зависимость силы тока от времени: количество электричества пропорционально площади, ограниченной этой кривой и осями координат. Измерение этой площади можно производить либо при помощи планиметра [64], либо путем взвешивания вырезанного участка диаграммы и сопоставления его веса с весом единицы площади бумаги.

При кулонометрическом титровании процесс чаще всего проводят при постоянной силе тока, что позволяет определять количество электричества по времени, затраченному на процесс электролиза, т. е. фактически применять электрохронометрический метод Ф. И. Тришина [85]. Для поддержания постоянства силы тока в процессе электролиза было предложено большое число автоматических приборов, зачастую с использованием электронных ламп [73, 86]. В последнее время были предложены схемы, при которых весь процесс кулонометрического титрования проводился автоматически: при достижении эквивалентной точки электролиз немедленно прекращался, а электрический хронометр выключался. Измерения силы тока обычно производятся путем измерения компенсационным методом падения напряжения на эталоне сопротивления, включенного в цепь последовательно с электролизером. Для определения количества электричества использовались также механические приборы [72].

Кулонометрический метод анализа может быть осуществлен не только с применением внешнего источника тока. Проводилось [57] кулонометрическое определение перманганата методом внутреннего электролиза на платиновом катоде с применением в качестве анода цинка. Анолитом являлась 1%-ая серная кислота, католитом — подкисленный раствор сульфата трехвалентного железа, к которому добавлялся определяемый раствор перманганата. Между катодом и анодом в цепь включался миллиамперметр. Электролиз проводился при постоянной силе тока (0,15 а), количество электричества определялось по времени, затраченному на осветление раствора перманганата, восстановление которого осуществлялось с помощью железа (трехвалентное железо восстанавливалось до двухвалентного, которое тотчас же реагировало с перманганатом).

Недавно опубликована [87] работа теоретического порядка относительно возможности использования тех или иных электрохимических реакций в кулонометрическом анализе. В работе рассматривается изменение обратимых потенциалов для водорода и кислорода в зависимости от изменения рН и таким образом определяется та область потенциалов, в которой выделение водорода и кислорода не мешает кулонометрическому титрованию. Кроме того, рассмотрены потенциалы анодного окисления платины при различной концентрации хлоридов и бромидов, окислительно-восстановительные потенциалы для системы арсенат — арсенит при различных значениях рН и потенциалы меди при различной концентрации ионов меди и хлора. Автор справедливо считает, что подобное рассмотрение равновесных потенциалов может сократить предварительные опыты при разработке новых методов кулонометрического титрования, однако в своих вычислениях он допускает серьезную неточность: он не учитывает, что при кулонометрическом титровании концентрации арсенита и арсената не равны друг другу и, таким образом, полученные значения потенциалов не отвечают тем, которые в действительности должны наблюдаться при титровании.

Кулонометрический метод анализа представляет интерес главным образом с двух точек зрения: во-первых, он может быть использован как один из автоматических методов контроля производства, во-вторых, он позволяет определять крайне малые количества вещества с достаточной точностью.

Как видно из настоящего обзора, электролитические методы анализа успешно развиваются в разнообразных направлениях. Широкое применение получают методы автоматического анализа, к которым в первую очередь относятся кулонометрический анализ и анализ с контролем электродных потенциалов.

Основным направлением современного классического электроанализа является разработка методов тонкого разделения металлов, близких по своим свойствам. Именно для этой цели начинает широко применяться электролиз с контролем катодного потенциала и этим же целям служит электролиз с ртутно-амальгамными электродами. Использование при электролизе с ртутным электродом не только катодных, но и анодных процессов, а также применение метода цементации открывает перед ртутно-амальгамными электродами дополнительные возможности в отношении приложения этих методов к анализу сложных объектов.

Работы советских исследователей в области электроанализа занимают видное место в мировой литературе. Однако работа наших исследователей в этой области могла бы быть еще более продуктивной, если бы она не тормозилась все еще недостаточным выпуском современной аппаратуры, в частности аппаратуры для автоматизации процесса анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Ляликов, Заводская лаборатория, XVIII, 909 (1952).
2. О. А. Сонгина, Заводская лаборатория, XVIII, 1287 (1952).
3. Л. И. Белецкий, Заводская лаборатория, XVII, 1445 (1951).
4. П. Н. Коваленко, Журнал аналитической химии, 5, 217 (1950).
5. Дж. Лингейн и С. Джонс, Аналитикл кемистри, 23, 1798 (1951).
6. Г. Мильнер и Р. Виттем, Аналист, 77, 11 (1952).
7. Е. Томас и Р. Нук, Джорнэл кемикл Эджейнш, 27, 217 (1950).
8. Р. Ламфер и Л. Роджерс, Аналитикл кемистри, 22, 463 (1950).
9. Мильтон и И. Оллен, Аналитикл кемистри, 22, 804 (1950).
10. А. Ласье, Шими анализ., 32, 79, 103 (1950).
11. П. Н. Коваленко и Л. С. Надежина, Заводская лаборатория, XVII, 1286 (1951).
12. П. Н. Коваленко и В. Л. Дмитриева, Заводская лаборатория, XVI, 548 (1950).
13. П. Н. Коваленко, Украинский химический журнал, 17, 524 (1951).
14. В. Л. Дмитриева и П. Н. Коваленко, Рефераты докладов на совещании по классическим методам анализа, ноябрь, Изд. АН СССР, стр. 50 (1951).
15. А. С. Андреев, О. П. Азрельян и Е. С. Поспелова, Журнал аналитической химии, 6, 375 (1951).
16. И. П. Леховицкий, Заводская лаборатория, XVI, 1251 (1950).
17. Н. А. Масляев, Заводская лаборатория, XVIII, 672 (1952).
18. А. Лидсей, Аналист, 75, 104 (1950).
19. С. Миллер и Л. Карри, Аналист, 75, 471 (1950).
20. Г. Диль и Дж. Бутлер, Аналист, 77, 268 (1952).
21. Г. Хаупт и А. Ольбрих, Цайтшрифт фюр аналитише хеми, 132, 161 (1951).
22. Г. Норвиц, Аналитика химика акта, 5, 106 и др. (1951); Цайтшрифт фюр аналитише хеми, 131, 266 (1950); 132, 165, 168 (1951); Аналист, 75, 473 (1950); 76, 113 (1951); Аналитикл кемистри, 23, 386 (1951); Металлурджи, 42, 405 (1950); 43, 46 (1951); Цит. по Кемикл эбстрекс, 45, 1386 (1952).
23. Г. Норвиц, Аналитика химика акта, 4, 536, 632 (1950); Аналист, 76, 314 (1951).
24. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, Москва (1950).
25. Г. Ван дер Келен, Инд. шимик Бельж., 17, 119 (1952).
26. М. Т. Козловский и З. Б. Рождественская, Ученые записки Казахского госуниверситета им. С. М. Кирова, 13, вып. 2, 15 (1951).
27. М. Т. Козловский и Б. В. Соломин, Ученые записки Казахского госуниверситета, 14, вып. 2, 88 (1952).
28. Б. С. Цыбина, Труды комиссии по аналитической химии, изд. АН СССР, IV (VII), 274 (1952).
29. Н. Г. Травьянский, Заводская лаборатория, XVIII, 1193 (1952).
30. И. Андерсон и М. Ледерер, Аналитика химика акта, 6, 472 (1952).
31. М. Ледерер, Аналитика химика акта, 6, 521 (1952).
32. И. Максвелл и Р. Грехем, Кемикл ревью, 46, 471 (1950).
33. М. Т. Козловский и П. П. Цыб, Журнал прикладной химии, 23, 1208 (1950).
34. М. Т. Козловский, П. П. Цыб и Е. И. Рузина, Журнал прикладной химии, 24, 882 (1951).
35. П. П. Цыб и М. Т. Козловский, Журнал прикладной химии, 24, 840 (1951).
36. М. Т. Козловский, П. П. Цыб и Е. Ф. Сперанская, Труды комиссии по аналитической химии, 4 (7), 263 (1952).
37. П. П. Цыб и М. Т. Козловский, Заводская лаборатория, XVI, 147 (1950).
38. П. П. Цыб, Заводская лаборатория, XVI, 1419 (1950).
39. П. П. Цыб и М. Г. Саюн, Заводская лаборатория, XVIII, 136 (1952).
40. В. А. Заринский, Журнал аналитической химии, 7, 185 (1952).
41. Г. И. Баталин, Заводская лаборатория, XVIII, 408 (1952).
42. Бозен, Бюлл. Сос. шимик. де Франс, 11—12, 917 (1951).
43. Р. Бейн, Кемист-Аналист, 40, 20 (1951).
44. Г. Корну и др. Журналь хими физик, 48, 55 (1951).
45. Е. Центер и Р. Овербек и др. Аналитикл кемистри, 23, 1134 (1951).
46. И. И. Трасков и Л. И. Быкова, Заводская лаборатория, XVIII, 949 (1952).
47. В. В. Левченко и К. В. Мелешко, Журнал общей химии, 20, 831 (1950).
48. К. Касто, цит. по Кемикл эбстрекс, 45, 1898 (1951).
49. Е. Мильс и С. Гермон, Метал. инд. 77, 275 (1950).
50. А. Шлейхер, Электроаналитические быстрые методы (на нем. яз.) (1947).
51. А. В. Митрошина и Л. С. Тарасова, Заводская лаборатория, XVI, 874 (1950).
52. Д. Карпентер и А. Гопкинс, Аналист, 77, 86 (1952).
53. И. Мураки и С. Ишимару, цит. по Кемикл эбстрекс, 45, 9391 (1951).
54. И. Мураки и С. Ишимару, цит. по Кемикл эбстрекс, 45, 9391 (1951).
55. И. Г. Дружинин и П. С. Кислицын, Журнал аналитической химии, 6, 321 (1951).
56. А. Шлейхер, Хем-Инженьер-Техник, 22, 11 (1950).
57. И. Шлейхер, Цайтшрифт фюр аналитише хеми, 136, 330 (1952).
58. М. Т. Козловский и С. П. Бухман, Известия Академии наук Каз. ССР, серия химическая, вып. 4, 3 (1951).

59. М. Т. Козловский, С. П. Бухман, А. Т. Малюк, Труды комиссии по аналитической химии, 4 (7), 263 (1952).
 60. А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Труды комиссии по аналитической химии, 4 (7), 5 (1952).
 61. В. А. Циммергакли Р. С. Хаймович, Заводская лаборатория, XIV, 1289 (1948).
 62. Р. Блек, Аналист, 77, 148 (1952).
 63. М. С. Захарьевский, Вопросы питания, 7, 180 (1938).
 64. С. Лорд, Р. О'Нейл и др., Аналитикл кемистри, 24, 209 (1952).
 65. В. Мак-Нейвини Б. Беккер, Аналитикл кемистри, 24, 986 (1952).
 66. Дж. Лингейн, Журнал америкен кемикл сосайти, 67, 1916 (1945).
 67. М. Т. Козловский, А. И. Лях и А. А. Журавлева, Заводская лаборатория, XVII, 803 (1951).
 68. Дефорд, Питс и др. Аналитикл кемистри, 23, 938 (1951).
 69. В. Керзон и Ройко, Аналитикл кемистри, 23, 1019 (1951).
 70. Дефорд, Джонси Питс, Аналитикл кемистри, 23, 941 (1951).
 71. В. Кук и Н. Фармен, Аналитикл кемистри, 22, 896 (1950).
 72. Л. Мейтс, Аналитикл кемистри, 24, 1057 (1952).
 73. Н. Фармен, В. Кук и К. Райли, Аналитикл кемистри, 23, 945 (1951).
 74. П. Фаррингтон и Е. Свифт, Аналитикл кемистри, 22, 889 (1950).
 75. В. Рамзай, П. Фаррингтон и Е. Свифт, Аналитикл кемистри, 22, 332 (1950).
 76. В. Кук, К. Райли и Н. Фармен, Аналитикл кемистри, 23, 1662 (1951).
 77. Н. Фармен, К. Райли и В. Кук, Аналитикл кемистри, 23, 1665 (1951).
 78. В. Кук, К. Райли и Н. Фармен, Аналитикл кемистри, 24, 205 (1952).
 79. Р. Бак, П. Фаррингтон, Е. Свифт, Аналитикл кемистри, 24, 1195 (1952).
 80. Д. Мейер, Р. Майрс и Е. Свифт, Журнал америкен кемикл сосайти, 71, 2340 (1949).
 81. Д. Мейер и Е. Свифт, Журнал америкен Кемикл сосайти, 72, 5331 (1950).
 82. Р. Бак и Е. Свифт, Аналитикл кемистри, 24, 499 (1952).
 83. В. Керзон, Аналитикл кемистри, 22, 1565 (1950).
 84. В. С. Сырокомский и Т. И. Назарова, Журнал аналитической химии, 6, 15 (1951).
 85. Ф. И. Тришин, Журнал аналитической химии, 3, 21 (1948).
 86. К. Райли, В. Кук и Н. Фармен, Аналитикл кемистри, 23, 1030 (1951).
 87. Р. Деляхэ, Аналитика химика акта, 6, 542 (1952).
-