Т. А. Крюкова

Теоретические вопросы в практической работе по полярографии

(Институт по удобрениям и инсектофунгисидам)

Полярографический метод анализа, применяемый как в научно-исследовательских работах, так и в промышленности, выдвинул целый ряд новых вопросов, требующих разрешения.

При изучении тех или иных фактов и закономерностей, главным образом на искусственных смесях чистых солей, найдены теоретические основы полярографического метода. Обзору этих основ посвящены статьи Кольтгофа и Лингейна (1) и Штакельберга (2).

Однако работающий в области практического применения полярографического метода сталкивается со многими трудностями, которые не возникают при работе с искусственными смесями. Например, при определении ничтожных примесей в анализируемом веществе аналитик в большинстве случаев связан природой фона. Поэтому не всегда удается применить прекрасный метод основных растворов Хона (3).

Иногда в силу многих причин нельзя применить поверхностно-активное вещество, уничтожающее полярографический максимум. (Иной раз такое действие поверхностно-активного вещества приводит только к кажущемуся уничтожению максимума и т. д.). Вся эта «жесткость» навязанных условий полярографирования выдвинула ряд проблем, которые в иных случаях не могли возникнуть перед исследователями, работающими далеко от практического применения метода.)

Основные вопросы, с которыми сталкивается работающий в области полярографии, сводятся к следующим: 1) причина возникновения полярографического максимума и средства к его устранению; 2) изменение высоты волны определяемого катиона при условии, когда меняется концентрация фона; 3) сдвиг потенциала полуволны восстанавливаемого иона в зависимости от концентрации фона; 4) раздвижка потенциалов при комплексообразовании; 5) сложность электродного процесса: ступенчатое восстановление, ложное ступенчатое восстановление, несимметричность волны, образование гелей на электроде и т. д.; 6) особенности восстановления органических молекул; 7) восстановление анионов как на капельном катоде, так и на капельном аноде; 8) замена ртутных электродов электродами из твердых металлов.

Данный перечень затрагивает только ряд вопросов, общих для всей полярографии, и оставляет в стороне отдельные чисто практические вопросы, возникающие в каждом конкретном случае.

Цель настоящей статьи — познакомить читателя с работами, главным образом, теоретического порядка, проводимыми в этой области для разрешения вопросов, поставленных выше. В одних случаях имеется уже достаточное количество работ, в основном выяснивших вопрос. Так например, обстоит дело с полярографическим максимумом и изменением высоты волны определяемого катиона под влиянием фона. В других случаях говорить об этих работах приходится только в порядке постановки вопроса и для фиксирования внимания работающих в области полярографии на этих узловых вопросах.

Природа полярографического максимума

На полярографических кривых «сила тока — напряжение» нередко наблюдается явление возрастания, а затем падения тока, которое получило название «явление максимума». Величина тока максимума и форма максимума могут быть очень разнообразными в зависимости от условий опыта. Максимум называется положительным, когда он возникает при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой, и отрицательным при потенциалах, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой.

Обнаружив явление максимума (4), Гейровский дал ему объяснение, хорошо известное всем работающим в области полярографии. Однако это объяснение не является правильным. Фрумкин и Брунс (5) указали, что возникновение тока большего, чем диффузионный, не может быть объяснено действием специфических адсорбционных сил. Можно принять любую, достаточно большую протяженность адсорбционных сил; диффузия должна только обеспечить транспорт восстанавливаемого вещества к пространству, в котором действуют уже адсорбционные силы. При этих условиях сила тока никак не может превысить величину, зависящую от наиболее медленно проходящей части процесса, т. е. диффузии.

Попытка Мак-Аулея и Боудена (6) объяснить явление максимума образованием «пленки перенапряжения», состоящей из моноатомного слоя водорода, основана на неверном представлении о существовании атомарного водорода.

Теория Ильковича (7) имеет отчасти те же недостатки, как и теория Гейровского. Кроме того, Илькович дает совершенно неубедительное толкование внезапного прекращения действия негомогенного электрического поля.

Все перечисленные исследователи, строя ту или иную теорию, полагали прежде всего, что поверхность ртутного катода находится в покое. На самом деле, как это впервые обнаружили Фрумкин и Брунс (5), поверхность катода движется, и движение поверхности ртути наблюдается одновременно с появлением максимума на полярографической кривой. Это движение поверхности ртути обусловлено вследствие неравномерной плотности тока, вызывающей неравномерное поверхностное натяжение, и идет с мест с меньшим поверхностным натяжением к таковым с большим. Движение поверхности ртути увлекает за собой и электролит; вследствие этого начинается сильное перемешивание раствора. Такое «саморазмешивание» раствора вызывает дополнительный принос восстанавливаемого вещества к катоду, и сила тока поэтому достигает бо́льших значений, чем сила тока, обусловленная только диффузией.

Штакельберг, Антвейлер и Кизельбах (8) предприняли исследование большого ртутного катода с целью выяснить причины, вызывающие эти движения. Они полагают, что вследствие неравномерной плотности тока происходит неравномерное накопление в двойном электрическом слое ионов постороннего электролита. Это создает тангенциальную разность потенциалов, которая приводит в движение слои электролита, увлекающие за собой и ртуть. Потенциал самого ртутного катода они считали одинаковым во всех точках.

Однако это не так. Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова и Золотаревская (9) измеряли потенциал в разных точках большого ртутного катода и нашли, что он отнюдь неодинаков. Результаты их измерений приведены на рис. 1. Плотность тока в различных частях катода различна. Это вызывает разницу в поверхностном натяжении ртути и как следствие этого движение поверхности.

Эффект изменения потенциала, который дает различие в плотностях тока, неодинаков в разных участках поляризационной кривой, а следовательно, и возможность возникновения движения поверхности ртути или его остановки также будет неодинаковой. В тех участках кривой, которые соответствуют процессу деполяризации, изменение потенциала, а следовательно, и поверхностного натяжения невелико. Величина $\frac{dv}{di}$ с увеличением v увеличивается и достигает некоторого максимального значения, которое опять уменьшается, как только начинается новый процесс деполяризации.

Механизм «саморазмешивания» может проявиться наиболее выпукло на тех участках поляризационной кривой, где величина $\frac{dv}{di}$ наибольшая, т. е. там, где возможна наибольшая местная разница поляризации. Авторы

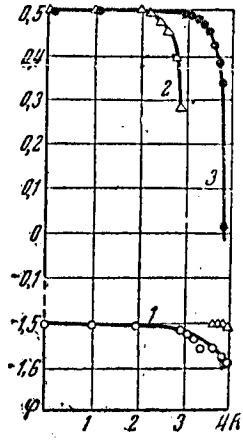

Рис. 1. Значения потенциала на разном расстоянии от центра катода

указывают, что прекращение движения может быть вызвано достижением потенциала максимума электрокапиллярной кривой, так как в этой области потенциалов поверхностное натяжение ртути не изменяется при небольших изменениях потенциала. Объяснения остановки движений, вызывающих отрицательный максимум, вышеуказанные авторы не дают.

Антвейлер (10) специально исследовал движения электролита возле капельного ртутного катода. Для наблюдения этих движений он применил интерферрометрический метод Топлера, с помощью которого можно видеть участки жидкости, имеющие иной коэфициент преломления, чем основная масса раствора. С помощью этого метода он, однако, не мог видеть всех движений электролита. Антвейлер обнаружил два вида движений: вниз от катода к аноду в тех случаях, когда восстанавливается какое-либо вещество при потенциалах, соответствующих анодной ветви электрокапиллярной кривой, и движение в стороны, боковое, колоколообразное (вернее движение вверх, только Антвейлер не мог видеть правильной его формы) при восстановлении веществ при потенциалах катодной ветви электрокапиллярной кривой.

Нами совместно с Кабановым (11) также изучались движения электролита на ртутном капельном катоде. Для обнаружения этих движений в раствор добавлялись частицы угля или графита, и наблюдения велись с помощью горизонтального микроскопа.

Обнаружено было два основных типа движений: вверх и вниз и третий переходной, сбоку в капле ртути. Отдельные движения бывают самой разнообразной формы (рис. 2).

Интенсивность этих движений зависит в первую очередь от величины падения потенциала в растворе

$$\Delta V = \frac{IR}{S},$$

где I — максимальная сила тока, R — удельное сопротивление слоя раствора между верхом и низом капли и S — поверхность нижней части катода. Если ΔV велико, то в том случае, когда восстанавливается вещество при потенциалах, соответствующих анодной

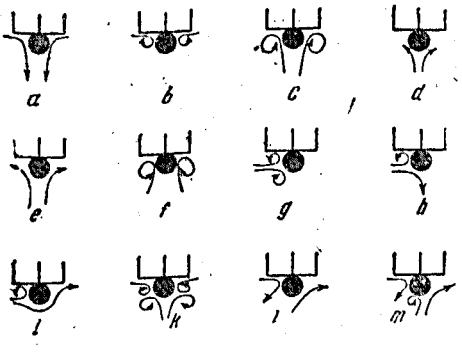

Рис. 2. Схематическое изображение различных форм движений электролита возле капли ртути

стигнет потенциалов, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой, движение будет иметь обратное направление, так как в этой области потенциалов поверхностное натяжение уменьшается с увеличением потенциала (рис. 4). В некоторых случаях движение несколько осложняется как образованием на поверхности твердой фазы, например при восстановлении Cu, Fe···, так и вследствие концентрационной поляризации, вызывающей местное омическое сопротивление. При этом наблюдаются движения самой разнообразной формы (рис. 5).

При восстановлении веществ, потенциал восстановления которых отрицательнее, чем —0,6 в, наблюдаются движения только вверх. Такие движения наблюдаются при восста-

а *б*

Рис. 3. Фотографии движений электролита возле капли ртути. *а* — при большой поляризации; *б* — при малой поляризации

ветви электрокапиллярной кривой, например Cu, O_2, Pb и т. п., устанавливается движение вниз от катода к аноду (рис. 3) при малой поляризации и вверх при большой. Если в растворе присутствует только это восстанавливаемое вещество без постороннего электролита, то ΔV всегда будет велико, в разбавленных растворах потому, что R велико, а в концентрированных потому, что I велико.

В результате неравномерного распределения силы тока низ капли быстрее заполяризовывается. В области потенциалов анодной ветви электрокапиллярной кривой, т. е. до —0,5 в, поверхностное натяжение увеличивается с ростом потенциала. Поверхностное натяжение внизу капли становится бо́льшим, чем вверху. Создается движение вниз от мест с меньшим поверхностным натяжением к таковым с большим. В результате начавшегося движения раствор, содержащий деполяризатор, поступает сверху; капля деполяризуется сверху; разница потенциалов, а значит и поверхностного натяжения увеличивается, и движение вниз автокаталитически усиливается.

При дальнейшем увеличении налагаемого напряжения, когда потенциал электрода достигнет потенциалов, соответствующих катодной ветви электрокапиллярной кривой, движение будет иметь обратное направление, так как в этой области потенциалов поверхностное натяжение уменьшается с увеличением потенциала (рис. 4). В некоторых случаях движение несколько осложняется как образованием на поверхности твердой фазы, например при восстановлении Cu, Fe···, так и вследствие концентрационной поляризации, вызывающей местное омическое сопротивление. При этом наблюдаются движения самой разнообразной формы (рис. 5).

При восстановлении веществ, потенциал восстановления которых отрицательнее, чем —0,6 в, наблюдаются движения только вверх. Такие движения наблюдаются при восстановлении каких-либо катионов в отсутствие посторонних солей. В полярографии особенно интересны случаи движений электролита, происходящие при восстановлении веществ в присутствии во много раз превосходящих количеств постороннего электролита (фона).

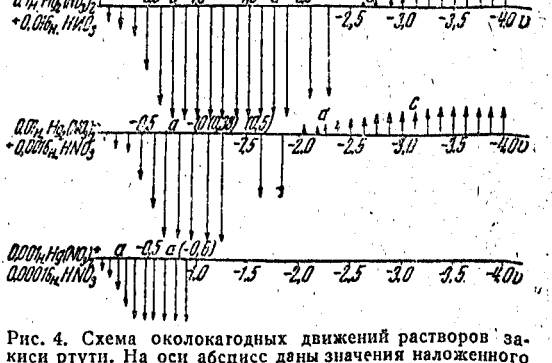

Рис. 4. Схема околокатодных движений растворов закиси ртути. На оси абсцисс даны значения наложенного напряжения E. В скобки заключены значения потенциалов катода при соответствующих E. Буквами обозначены те или иные формы движений согласно схеме рис. 2

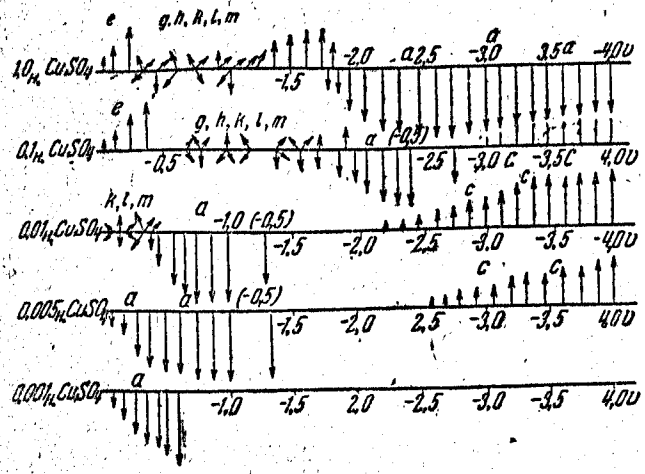

Рис. 5. Схема околокатодных движений растворов $CuSO_4$. Обозначения те же, что и в рис. 4

В том случае, если концентрация фона мала, например в 0,001—0,01 н. растворах, влияние фона невелико, характер движения остается таким же самым, как и в растворах без фона. Но уже на фоне 0,1 н. и более концентрированных электролитов вместо движения вниз наступает движение только вверх. Это движение вверх наступает независимо от того, какое вещество восстанавливается и при каких потенциалах, — положительной или отрицательной ветви электрокапиллярной кривой. Форма и интенсивность этого движения целиком определяются концентрацией фона (при условии, конечно, что концентрация восстанавливаемого катиона мала по сравнению с концентрацией фона).

При возникновении движений возле капли ртути на полярограмме наблюдается увеличение силы тока. Измерения скоростей движения и силы тока показали, что чем интенсивнее наблюдаемые движения электролита, тем больше увеличение силы тока (12).

Если интенсивность движений определяет величину тока максимума, то остановка движений электролита определяет форму полярографического максимума. Остановка бывает резкой или постепенной. Резкая остановка движений наблюдается в растворах, в которых падение потенциала велико, т. е. в разбавленных растворах. В более концентрированных, например в 0,01—0,03 н., происходит чередование движения вверх и вниз и некоторое уменьшение их интенсивности перед остановкой. Это дает на полярограмме несколько закругленный максимум. В 0,1 н. растворах электролита остановка происходит очень постепенно, максимум сильно закруглен. В более концентрированных растворах остановки движений вообще не происходит. Интенсивность движений то уменьшается, то увеличивается, то вновь уменьшается (подробнее см. статью, печатаемую в настоящем номере журнала).

Остановка движений, обусловливающих положительный максимум, происходит при достижении электродом потенциала максимума электрокапиллярной кривой, т. е. при потенциалах — 0,55—0,70 в. В области максимума электрокапиллярной кривой изменения потенциала не связаны с большими изменениями поверхностного натяжения ртути. Разницы поверхностного натяжения не образуется, и движение прекращается.

Остановка движений электролита, вызывающих отрицательный максимум, происходит вследствие выделения водорода из нейтральных растворов солей (например при восстановлении Ba, Sr, K) и происходит при потенциале электрода — 2,1—2,2 в. На нижней части капли достигается уже потенциал выделения водорода, и нижняя часть электрода делается неполяризуемой, в то время как верхняя часть электрода, не достигшая еще потенциала выделения водорода, продолжает поляризоваться. Разность потенциалов, а значит и поверхностного натяжения уменьшается, и движение останавливается.

Кроме этих остановок, наблюдаются еще остановки движений при разных потенциалах. Например, при восстановлении Pb может произойти остановка движений при —0,23 в вместо — 0,6 и т. п. (в случае присутствия кислорода в растворе).

Такая остановка происходит вследствие образования вокруг капли структурного геля гидроокиси металла. Это образование геля вызвано подщелачиванием раствора вследствие накопления избытка ионов OH при восстановлении водорода (то же самое получается при восстановлении кислорода). Следует отметить, что выделение водорода, вызывающее подщелачивание раствора, может наступить при потенциалах, соответствующих его выделению на данном металле, а не на ртути.

Подавление максимума. Наличие максимумов на кривой «сила тока — напряжение» во многих случаях мешает количественному определению веществ, в особенности, если концентрация фона невелика.

Для подавления максимума предложен ряд средств. Одни из них хорошо подавляют положительный максимум, другие отрицательный, третьи, как, например, желатина, и тот, и другой. Адсорбированные поверхностно-активные вещества оказывают «тушащее» действие на движение поверхности жидкости. Теория этого явления разработана Ивановым и Шулейкиным (13). Они показали, что тушащее действие есть следствие поглощения энергии, вызываемого необратимостью изменений поверхностного натяжения, которое происходит при растягивании и сжатии поверхностной пленки. Возможно, что подавление максимума в присутствии капиллярноактивных веществ явление аналогичное и должно быть объяснено как проявление демпфирующего действия адсорбированной пленки на движение ртутного катода. Брунс, Фрумкин, Иофа, Ванюкова, Золотаревская (9) указывают, что аналогичное объяснение может быть дано и

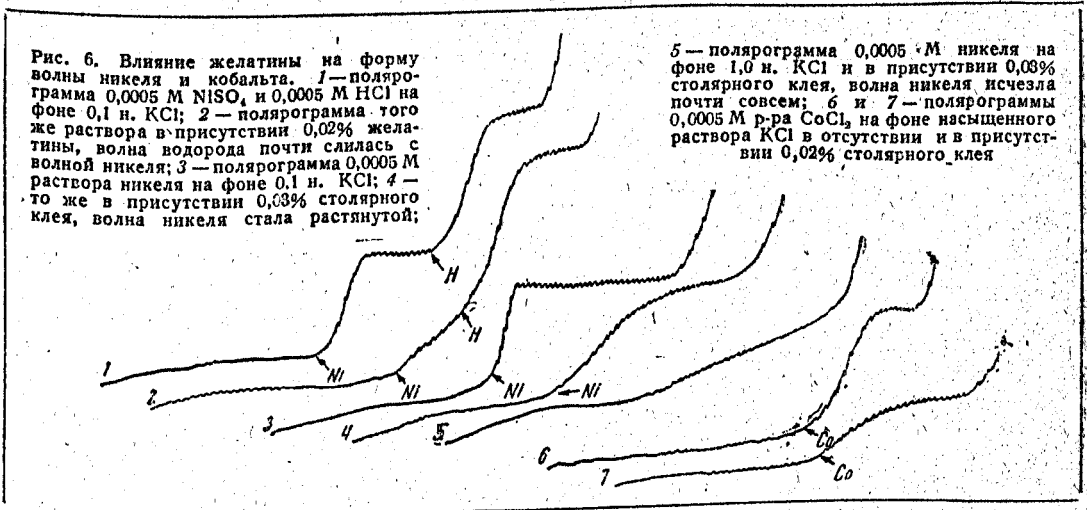

Рис. 6. Влияние желатины на форму волны никеля и кобальта. *1* — полярограмма 0,0005 М $NiSO_4$ и 0,0005 М HCl на фоне 0,1 н. KCl; *2* — полярограмма того же раствора в присутствии 0,02% желатины, волна водорода почти слилась с волной никеля; *3* — полярограмма 0,0005 М раствора никеля на фоне 0,1 н. KCl; *4* — то же в присутствии 0,03% столярного клея, волна никеля стала растянутой; *5* — полярограмма 0,0005 М никеля на фоне 1,0 н. KCl и в присутствии 0,03% столярного клея, волна никеля исчезла почти совсем; *6* и *7* — полярограммы 0,0005 М р-ра $CoCl_2$ на фоне насыщенного раствора KCl в отсутствии и в присутствии 0,02% столярного клея

для подавляющего действия поливалентных катионов. При движении поверхности перемещается также и заряд двойного слоя, что способствует затуханию полярографического максимума. Поскольку равновесие между поверхностным слоем и раствором не может установиться моментально, сжатие и расширение заряженной поверхности должно быть в известной степени необратимо, и заряд должен оказывать демпфирующее действие так же, как и капиллярноактивные вещества. Следует отметить, что указанные авторы имели в виду только некоторое уменьшение интенсивности движений, а не полное прекращение их.

Обычно большинство из рекомендуемых средств испытывалось на подавление максимума при концентрациях фона не выше 0,1 н. В более концентрированных растворах многие, как, например, метилрот, по нашим наблюдениям перестают прекращать движение электролита.

Мнение о том, что концентрированный электролит устраняет максимум, основано на неверном представлении. В концентрированных растворах электролитов движения остаются. Значит, все время имеет место ток максимума, а не диффузионный. Обычно вводит в заблуждение то обстоятельство, что нет остановки движений, т. е. на кривой «сила тока — напряжение» нет привычного максимума на каком-нибудь участке поляризационной кривой. В данном случае максимум распространен на всю кривую. Это обстоятельство следует помнить при работе с концентрированными растворами, а также помнить, что скорость движений не остается одинаковой на всем протяжении поляризационной кривой.

Рекомендовать всякий раз при полярографировании добавление какого-либо поверхностно-активного вещества следует с большой осторожностью, так как такие вещества во многих случаях значительно искажают форму волны восстанавливаемого иона (рис. 6). Для выяснения причины этого явления в настоящее время в НИУИФ проводится специальная работа.

Сдвиг потенциала полуволны катиона

В литературе не встречается каких-либо конкретных указаний о сдвиге потенциала полуволны, если происходит изменение концентрации фона.

Во всех случаях величина потенциала полуволны или потенциала восстановления относится к 1 н. каломельному электроду и определяется или непосредственным измерением потенциала капли ртути, или, если концентрация фона достаточно велика, вычислением из полярограммы с учетом потенциала анода, измеряемого против какого-либо электрода, чаще всего 1 н. каломельного. При всех этих измерениях не учитывается диффузионный потенциал. Если измерения потенциала полуволны производились в растворах какого-либо электролита, концентрация которого колебалась в узких пределах, например 0,01—0,1 н., то, повидимому, если такие изменения и были замечены, то они были вероятнее всего отнесены за счет ошибок измерения.

Но необходимость определения ряда веществ на фоне концентрированных электролитов заставила произвести измерения потенциала полуволны в более широких интервалах концентрации фона, например от 0,001 н. до насыщенных. Во всех этих случаях нами было замечено довольно сильное смещение потенциала полуволны (14). Материала по этому вопросу накоплено еще недостаточно, чтобы сделать какие-либо выводы. Одни катионы начинают восстанавливаться при более положительных потенциалах, если концентрация фона увеличивается, другие при более отрицательных. На рис. 7 приведены кривые изменений потенциалов в зависимости от концентрации фона. Наиболее простая, близкая к прямолинейной зависимость наблюдается при сопоставлении величин $\tau_к - \lg m\gamma$ электролита. На рис. 7 даны значения не потенциалов полуволны, а потенциалов восстановления, так как измерение потенциала полуволны не всегда удобно из-за некоторой наблюдаемой довольно часто несимметричности волны. Од-

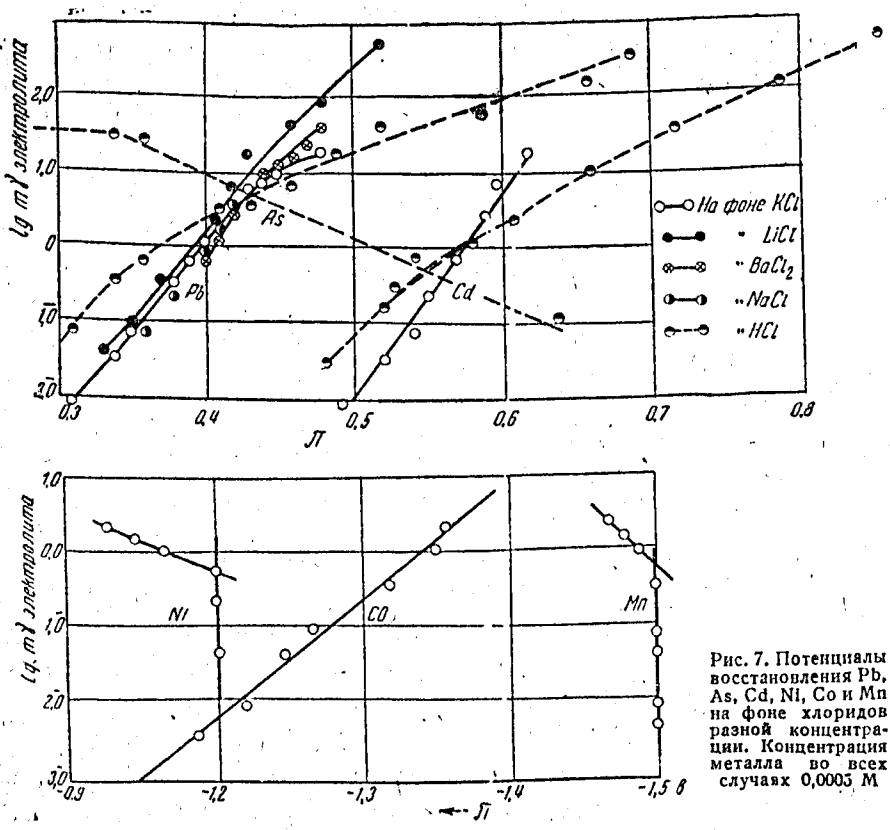

Рис. 7. Потенциалы восстановления Pb, As, Cd, Ni, Co и Mn на фоне хлоридов разной концентрации. Концентрация металла во всех случаях 0,0005 М

нако почти во всех приведенных выше случаях потенциал полуволны отличается от потенциала восстановления на постоянную величину, т. е. потенциал полуволны сдвигается так же, как и потенциал восстановления. Работа в этом направлении продолжается.

Знание закономерности сдвига потенциала полуволны даст возможность раздвижки потенциалов путем подбора наиболее удобной концентрации фона. Само собой разумеется, что при полярографическом испытании какого либо объекта, например реактива, является необходимым определить не только количество, но и природу примеси. В этом случае знание закономерности сдвигов потенциала полуволны является совершенно необходимым, иначе одно вещество легко принять за другое.

Сложность электродного процесса

Под этим термином можно понимать все, что сколько-нибудь отличается от обычной схемы разряда иона на электроде. В данном случае ограничимся примерами процессов, нередко встречающихся в полярографии, которые приводят в результате к появлению на полярограмме сложной волны. Такая сложная волна имеет вид или нескольких ступеней, или несимметрична, или же имеет очень большую протяженность (рис. 8). В первом случае может быть истинное ступенчатое восстановление, например

$$Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe,\ Cr^{\cdots} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr.$$

В этом случае высота второй волны вдвое больше, чем первой. Но такое соотношение волн на практике наблюдается довольно редко. Оно может наблюдаться только тогда, когда поверхность капельного электрода спокойна, нет никакого перемешивания электролита. Но в большинстве случаев соотношение высот волн и при

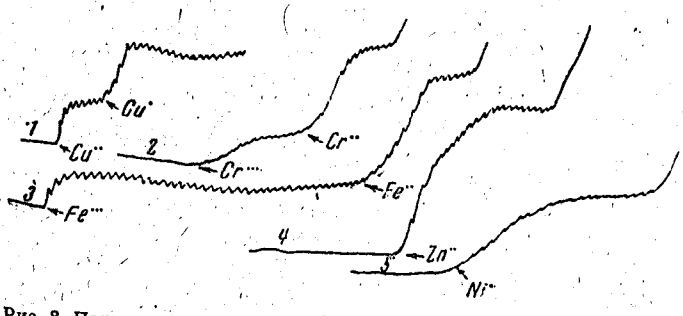

Рис. 8. Примеры сложных волн. *1* — ступенчатое восстановление меди на фоне насыщенного раствора KCl; *2* — ступенчатое восстановление хрома на фоне 0,1 н. KCl; *3* — ступенчатое восстановление железа на фоне насыщенного раствора KCl; *4* — несимметричная волна цинка на фоне 2 н. KCl; *5* — растянутая волна никеля на фоне 1 н. KCl

истинном ступенчатом восстановлении может быть самым разнообразным в зависимости от концентрации фона.

Например, на фоне KCl наблюдаются высоты волн трехвалентного хрома, приведенные в таблице.

Нормальность раствора KCl	$\frac{i \cdot 10^{-6}\ \text{а}}{m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}}}$		Соотношение i_1 и i_2
	i_1	i_2	
4,0	1,62	4,85	1 : 3,0
2,0	2,15	3,50	1 : 1,6
1,0	1,51	2,91	1 : 1,9
0,5	1,62	1,62	1 : 1,0
0,1	1,29	1,94	1 : 1,5
0,01	1,18	2,36	1 : 2,0

Или, например, на фоне сульфата калия встречается соотношение 1 : 4 (0,82 и $3{,}15 \cdot 10^{-6}$ а). Скорость движения электролита меняется при изменении налагаемого напряжения (см. статью об изменении высоты волны определяемого катиона). Первая волна может образоваться в области потенциалов, при которых наблюдается, например, малая скорость движений, вторая в области таких, при которых скорость больше. В этом случае вторая волна хрома или железа будет не в два раза, а в три и четыре раза выше первой. На самом деле восстановление идет ступенчатое. В работе, печатаемой в настоящем номере журнала, указано, что

$$\frac{\Delta i}{V \cdot C \cdot n \cdot l_к} = K.$$

Если учесть приведенные в формуле величины, то можно определить и судить о восстановлении, так как

$$n = \frac{\Delta i}{V \cdot C \cdot l_к \cdot K},$$

хотя на полярограмме соотношения высот волн могут получиться самые разнообразные (рис. 9).

Наряду с истинным ступенчатым восстановлением нередко встречается и так называемое ложное ступенчатое восстановление. На рис. 10 приведены волны свинца на фоне NaCl. Форма волны типична для ступенчатого восстановления. На самом деле это явление связано с саморазмешиванием электролита. Образование волны свинца на фоне NaCl происходит в такой области потенциала, где сильно меняется скорость движения электролита. Едва успевает установиться диффузионный ток при одной скорости движения электролита, как скорость меняется и резко возрастает сила тока. Волна свинца делается двойной. Интересно отметить, что

$$n = \frac{\Delta i}{V \cdot C \cdot l_к \cdot K} = 2,$$

и в случае первой и второй волны, если рассчитать Δi для каждой волны отдельно.

Несимметричность волны, главным образом ее растянутость в верхней части, во многих случаях объясняется также движениями электролита.

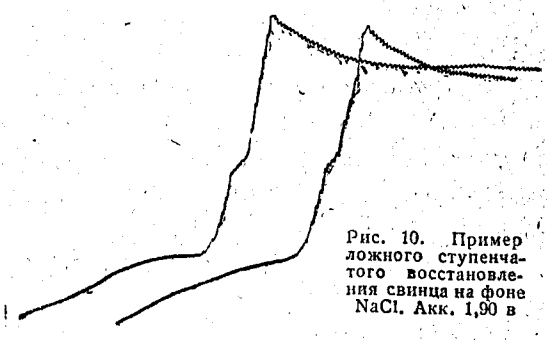

Рис. 10. Пример ложного ступенчатого восстановления свинца на фоне NaCl. Акк. 1,90 в

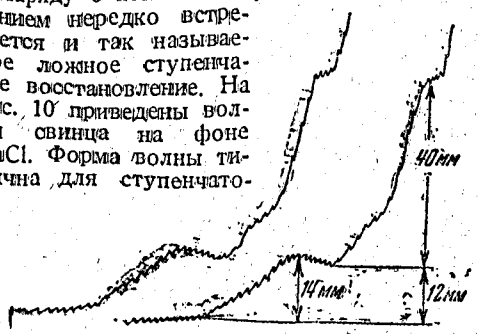

Рис. 9. Волны хрома на фоне насыщенного раствора KCl Соотношение высот волн на первый взгляд не указывает на правильное ступенчатое восстановление

При восстановлении катионов металлов, дающих малорастворимые гидроокиси, наблюдается вокруг капли образование структурного геля. В этом случае процесс на электроде может усложниться, так как возможно одновременное, вернее поочередное, восстановление из кислой и щелочной среды. Когда капля, достигнув максимальной величины, отрывается и падая разрывает образовавшийся мешочек из геля, снизу, в образовавшееся отверстие, врывается струя свежего и более кислого раствора. В этот момент идет восстановление из кислой среды. Но скоро среда подщелачивается, и дальнейшее восстановление идет из щелочной среды. Во многих случаях восстановление из щелочной среды идет при более отрицательном потенциале. Волна делается растянутой.

Замена ртутных электродов электродами из твердых металлов

Попытки заменить ртутные электроды платиновыми или другими электродами из твердых металлов вызваны, с одной стороны, желанием избавиться от ртути, работа с которой вредна, а с другой стороны, желанием расширить область применения полярографического анализа. Благородные металлы неудобно определять с помощью капельного ртутного катода, на платиновом же возможно определение Hg, Au, Ag.

Работа по замене ртутного анода твердым анодом была проделана в Био-геохимической лаборатории Академии наук СССР С. И. Си-

няковой (15). В качестве твердого анода применялись платиновые, палладиевые, золотые, серебряные, никелевые проволоки. Получены результаты, показывающие, что замена ртутного анода твердым анодом дала хорошие результаты. Полярограммы получаются такие же, как и с ртутным анодом.

Кривые «сила тока — напряжение», имеющие ступени или волны, можно получить, применяя платиновую проволочку в качестве катода. Следует лишь следить за тем, чтобы катод был мал по сравнению с анодом. Однако платиновый электрод имеет ряд недостатков по сравнению с ртутным. Ток не тотчас устанавливается; после каждого нового изменения приложенной э. д. с. для установления его требуется несколько минут. Твердые электроды чувствительны к вибрациям, нарушающим диффузию (1). Кроме того, низкое перенапряжение водорода на платиновом микроэлектроде мешает образованию волн при выделении на нем неблагородных металлов.

Несмотря на эти недостатки твердых электродов, применение их в полярографическом анализе, не как заменяющие ртутный электрод, а как его дополняющие, было бы очень целесообразным.

В настоящее время в ЦНИГРИ Миллер проводит большую работу по твердым электродам. Для обновления поверхности твердых электродов он дал схему автоматически действующего электрохимического процесса, растворяющего выделившиеся на катоде и аноде вещества. На Всесоюзной конференции по аналитической химии он демонстрировал полученные им полярограммы неблагородных металлов и металлов, более благородных, чем ртуть. Применение твердых электродов, может быть, будет целесообразным в некоторых случаях автоматического контроля с помощью полярографического метода. Кроме того, твердые электроды дают принципиальную возможность полярографического анализа расплавленных солей. С теоретической стороны процессы на твердых электродах применительно к полярографическому анализу совершенно не исследовались.

На остальных вопросах, с которыми сталкивается работающий в области полярографии, мы подробно не останавливаемся.

Вопрос об изменении высоты волны определяемого катиона в зависимости от концентрации фона подробно освещен в специальной статье, печатаемой в настоящем номере журнала. Здесь мы только укажем, что и изменение высоты волны восстанавливаемого вещества вызвано также движениями электролита. Так как последнее обстоятельство весьма важно при количественной полярографии, то становится вполне понятным, почему такое большое внимание уделяется изучению капельного электрода в условиях, когда поверхность его движется.

Вопрос изменения потенциала восстановления при комплексообразовании изучался многими авторами, но за последнее время, насколько нам известно, не появлялось в печати работ, специально посвященных этому вопросу. Опубликованный ранее материал приведен в статьях Кольтгофа и Лингейна (1) и Штакельберга (2).

По восстановлению органических молекул опубликовано довольно большое количество работ. Обзору этих работ посвящена статья Мюллера (16).

В последнее время Добринской, Гнюбкиным и Нейманом (17) опубликованы интересные работы по восстановлению органических перекисей и гидроперекисей. Ими предложен новый оригинальный прием, позволяющий раздельно определять различные перекиси, восстанавливающиеся при одинаковых или очень близких друг к другу потенциалах, если только эти перекиси обладают разной летучестью. Способ этот прекрасно разрабатывается как с количественной, так и с теоретической стороны.

В заключение следует упомянуть о большой работе, проводимой в ГИПХ по разработке систематического качественного анализа с помощью полярографа, которая, вероятно, явится и большим теоретическим обобщением имеющихся фактов.

Литература

1. И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Chemical Review, 24, 5, 1939. Успехи химии, VIII, вып. II, 1939.
2. M. Stackelberg, Z. f. Elektroch., B 1345, 466, 1939.
3. H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen. Berlin, 1937.
4. Я. Гейровский, Полярографический метод. ОНТИ, 1937.
5. A. Frumkin u. B. Bruns, Acta physicochimica USSR, v. 1, № 2, 232, 1934.
6. Mc. Auley a. Bowden, Proc. Roy. Soc. (A), III, 1926.
7. D. Ilkovic, Collection, 8, № 1, 1936.
8. M. Stackelberg, H. Antweiler, L. Kieselbach, Z. f. Elektr., B 44, 663, 1938.
9. B. Bruns, A. Frumkin, S. Jofa, L. Vanjykova a. S. Zolotarevskaja, Acta physicochimica USSR, 9, 359, 1938; Журнал физической химии 13, 786, 1939.
10. H. Antweiler, Z. f. Elektr., B 44, 831, 888, 1938.
11. Т. Крюкова и Б. Кабанов, Журнал физической химии, 13, 1454, 1939.
12. Т. А. Крюкова, Журнал физической химии (в печати).
13. Иванов и Шулейкин, Известия Академии наук СССР. Серия геогр. 325, 345, 1937.
14. Т. А. Крюкова, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. I, 1939.
15. С. И. Синякова, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, т. II (в печати).
16. O. Müller, Chem. Review, 24, № 1, 95, 1939.
17. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Заводская лаборатория, VIII, 3, 276, 1939; Actaphysicoch. 10, 797, 1939.

В. И. Гнюбкин, А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Заводская лаборатория, VIII, 12, 1229, 1939.