

Э. А. ЗАХАРОВА

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ В ЩЕЛОЧНОМ И КАРБОНАТНОМ ФОНАХ В МЕТОДЕ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Для анализа веществ высокой степени чистоты за последние годы все большее распространение получает метод амальгамной полярографии с накоплением [1]. Однако в ряде случаев оценка качества и количества определяемой примеси затруднена из-за появления аномальных двойных или тройных зубцов одного элемента. Ранее [2] мы изучали влияние концентрации щелочи и ионов Pb в растворе на форму сложных анодных зубцов свинца. В литературе также есть сведения о получении двойных зубцов свинца [3] и меди [4] на щелочном и карбонатном фоне, однако подробные исследования в этом направлении отсутствуют. Поэтому представляло интерес изучить аномальное поведение амальгамы меди при анодном растворении ее в щелочных и карбонатных растворах, которые часто используются для совместного определения нескольких элементов. В настоящей работе исследовалось влияние на форму анодного зубца меди ряда факторов — концентрации меди в растворе, времени электролиза, природы и концентрации фона, скорости изменения потенциала с целью выяснения причин такого аномального поведения амальгамы меди при анодном растворении в указанных фонах.

Методика эксперимента

В работе использовался самопишущий венгерский полярограф 7-77-4/b. Полярографическая ячейка и электроды не отличались от описанных ранее [2]. Стандартные растворы меди готовились из навески металлической меди, растворенной в азотной кислоте и последовательно разбавлялись тридестиллятом до конечной концентрации около $1 \cdot 10^{-5}$ М. Для приготовления растворов фона использовались реактивы марки *сп. ч.* или *х. ч.*, содержащие в исследуемом растворе Cu (2+) менее $1 \cdot 10^{-8}$ М. Число электронов z , участвующих в процессе анодного растворения меди из амальгамы (на один атом меди), определялось кулонометрическим методом. Количество электричества Q_p , связанное с анодным процессом растворения меди, определялось путем измерения площади под анодным зубцом с остановкой изменения потенциала после достижения потенциала пика¹⁾. Измерение площади

¹⁾ Для краткости далее мы будем употреблять выражение: площадь под зубцом с остановкой.

проводилось планиметром. Эти данные сравнивались с количеством электричества $Q_э$, пошедшим на восстановление ионов меди в течение предварительного электролиза. Искомое число электронов z определялось из очевидного равенства:

$$\frac{1}{n} Q_э = \frac{1}{z} Q_p,$$

откуда
$$z = \frac{nQ_p}{Q_э}.$$

(n — число электронов, участвующих в процессе электролиза на один ион меди; $n = 2$).

В течение одного дня работа обычно проводилась с одной и той же каплей ртути, в случае отклонения высот зубца меди $> 5\%$ электролитически осаждалась новая капля ртути. Проверка полноты растворения меди из амальгамы проводилась путем повторного получения анодной полярограммы после интенсивного перемешивания в течение 1 минуты при разомкнутой цепи. Отсутствие зубца меди на повторной полярограмме указывало на полноту растворения меди из амальгамы.

Для сравнительного изучения электрорастворения амальгамы меди на разных фонах применялся прием переноса электрода, который заключается в том, что предварительный электролиз с получением амальгамы проводится на одном фоне, а анодное растворение амальгамы — на другом фоне. При этом капля амальгамы вместе с сифоном вспомогательного электрода и каплей смачивающего их электролита при замкнутой цепи переносится в атмосфере инертного газа сначала в промежуточный раствор для промывки, а затем — в испытуемый электролит, в котором проводится растворение меди из амальгамы. Более подробно техника переноса электрода и конструкция ячейки описаны ранее [5]. Потери меди в процессе переноса при использованной нами технике не превышали 4—6 %.

В кулонометрических расчетах числа электронов с использованием приема переноса возможно применить метод «стандартной площади» под анодным зубцом вместо измерения тока электролиза в тех электролитах, в которых трудно замерить ток электролиза из-за отклонения выхода по току от 100 % или в случае очень малых концентраций определяемого вещества в растворе, когда ток электролиза меньше остаточного тока.

Для площадей под двумя анодными зубцами, полученных в разных электролитах при одинаковых условиях электролиза, очевидно, справедливо соотношение

$$\frac{1}{z_0} Q_p^0 = \frac{1}{z} Q_p,$$

где Q_p^0 — это «стандартная» площадь под анодным зубцом в электролите, для которого величина z_0 является известной. Из этого равенства определяем z при анодном растворении металла из ртутного в раствор другого электролита. Отметим еще, что метод стандартной площади позволяет определять число электронов при анодном растворении амальгамы в исследуемом электролите без проведения предварительного электролиза на этом фоне (табл. 6).

Экспериментальная часть

Зависимость высоты зубцов меди от концентрации ее ионов в 0,1 М растворе K_2CO_3 изображена на рис. 1. В области концентраций меди

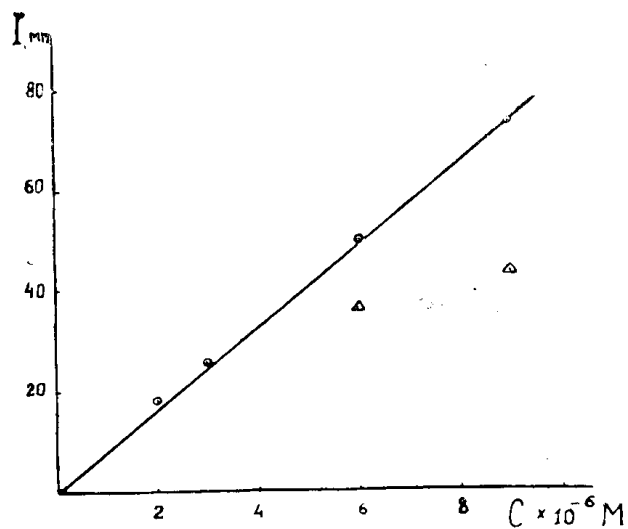


Рис. 1. Зависимость высоты второго зубца меди от концентрации ионов $\text{Cu} (2+)$ в растворе $0,1 \text{ M}$ K_2CO_3 . Условия опыта: $\tau = 3 \text{ мин}$; $v = 5 \text{ мл}$; $r = 0,04 \text{ см}$ (τ — время электролиза; v — объем раствора; r — радиус ртутной капли). Значком \triangle обозначена высота первого, более отрицательного зубца меди, появляющегося при концентрации $\text{Cu} (2+)$ выше, чем $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

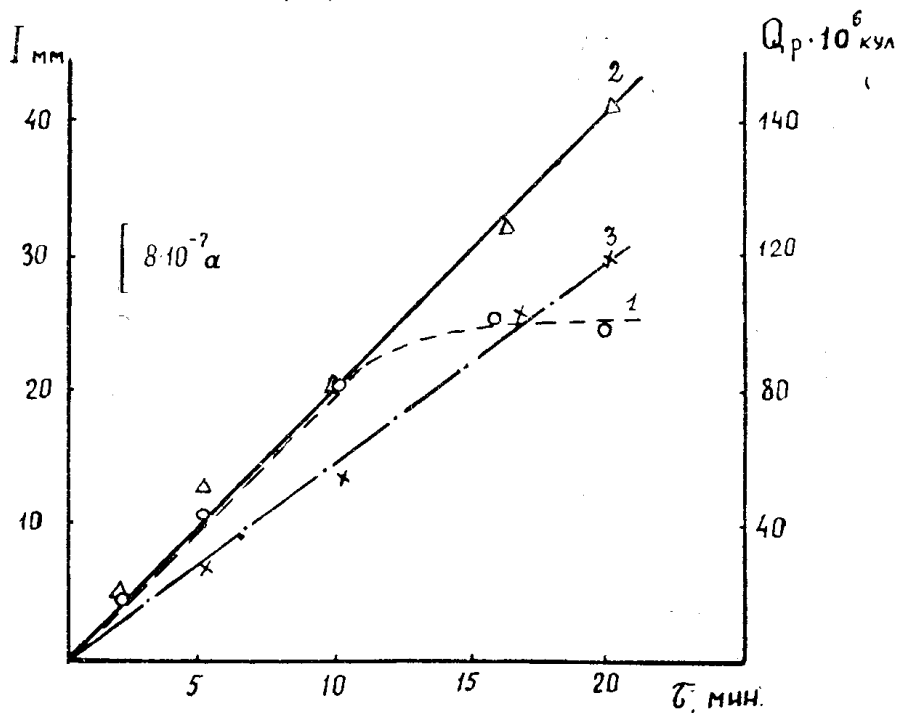


Рис. 2. Влияние времени предварительного электролиза на величину анодного тока первого (кривая 1) и второго (кривая 2) зубцов меди в $0,1 \text{ M}$ KOH . Кривая 3 — площадь под двойными зубцами меди с остановкой потенциала. Условия опыта: $C = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $v = 5 \text{ мл}$; $r = 0,04 \text{ см}$; $W = 600 \text{ мв/мин}$. (C — концентрация меди в растворе).

$1 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-6}$ М в условиях опыта на полярограмме появляется один анодный зубец с $\varphi_n = -0,04$ в, а с дальнейшим увеличением концентрации меди зубец расширяется и раздваивается, причем первый зубец зависит от концентрации не линейно. Для меди в $0,1$ N KOH в изученной области концентраций $5 \cdot 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-5}$ М форма зубца сложная (рис. 3, кривая 3), причем второй зубец растет с концентрацией линейно, а первый достигает предела при концентрации $4,5 \cdot 10^{-7}$ М. Аналогичный характер имеет зависимость анодного зубца от времени электролиза для $9 \cdot 10^{-6}$ М Cu(2+) в растворе $0,1$ N KOH (рис. 2). Площадь под зубцом с остановкой в интервале 1—20 минут меняется линейно (рис. 2).

Концентрация фона оказывает заметное влияние на форму анодных зубцов меди. Так, в растворе $0,1$ М K_2CO_3 при концентрации Cu(2+) $1 \cdot 10^{-5}$ М и двухминутном электролизе на полярограмме получается характерный двойной зубец меди (рис. 3, кривая 2). В тех же

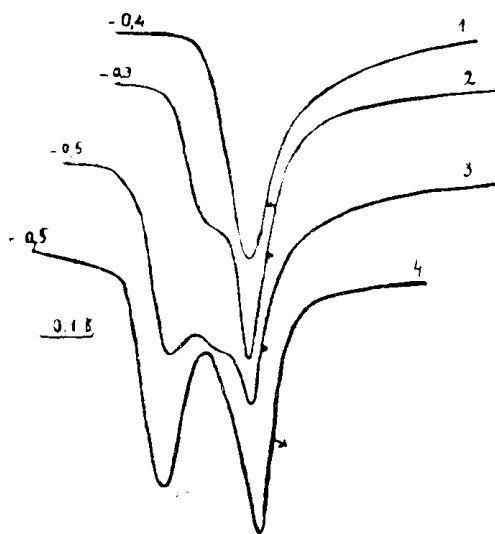


Рис. 3. Типичные формы простого и сложных зубцов меди на фонах: 1— $0,5$ М K_2CO_3 ; 2— $0,1$ М K_2CO_3 ; 3— $0,1$ М KOH (электрод—капля ртути); 4— $0,1$ М K_2CO_3 (пленочный электрод).

условиях электролиза и растворения, но в $0,5$ и 1 М растворах K_2CO_3 при анодной поляризации был получен один нормальный зубец меди с $\varphi_n = -0,15$ и $-0,18$ в, соответственно (рис. 3, кривая 1). В растворах щелочи различной концентрации ($0,1$ N— 2 N) при одинаковой начальной концентрации меди в капле получают двойные зубцы меди с потенциалами, смещающимися в отрицательную сторону с увеличением pH. Влияние природы фона на форму анодного зубца меди изучалось методом переноса электрода. При этом электролиз с накоплением проводился в растворах KOH, H_2SO_4 и ацетатном буфере, а электрорастворение—в фонах, являющихся: 1) индифферентными по отношению к Cu(2+) (H_2SO_4 , KNO_3); 2) комплексообразователями ($NH_4Cl - NH_4OH$); 3) образующими труднорастворимые соединения с Cu(2+) (KOH, K_2CO_3). Как видно из табл. 1, на всех фонах, кроме KOH и $0,1$ М K_2CO_3 , при одной и той же концентрации амальгамы меди, были получены нормальные зубцы меди. Сложные зубцы на фоне $0,1 - 0,2$ N KOH и $0,1$ М K_2CO_3 появлялись независимо от того, проводился ли электролиз и растворение в этих растворах или только растворение (в чистых от меди растворах) после накопления меди в других электролитах ($0,36$ N H_2SO_4 , ацетатном буфере $pH=4,2$ и др.). Из табл. 1 можно видеть, что чувствительность меди $\frac{I}{C}$ (величина анодного пика, отнесенная к одной концентрации в растворе при одинаковых условиях перемешивания) на различных фонах различна. Так, наибольшее $\frac{I}{C}$ получается в растворах H_2SO_4 и наименьшее — в $NH_4Cl - NH_4OH$.

Таблица 1

Анодные зубцы меди, полученные методом переноса электрода в различные фоны.
Условия опыта: $v = 3$ мл; $C = 1,6 \cdot 10^{-5}$ М; $\tau = 2$ мин

Фон для анодного раствора	$I/C \cdot 10^3, \text{ а/М}$	$\delta, \text{ мв}$	φ_n , в отн. нас. кал. э.	Вид зубца рис. 3, кривая №
I. Фон для электролиза 0,1 М КОН				
0,1 М КОН	48	220 ¹⁾	$\begin{cases} -0,30 \\ -0,15 \end{cases}$	3
0,36 N H ₂ SO ₄	70	105	+0,07	1
1 М NH ₄ Cl — 1 М NH ₄ OH	28	140	-0,32	1
0,1 М K ₂ CO ₃	31	210 ¹⁾	$\begin{cases} -0,17 \\ -0,08 \end{cases}$	2
0,5 М K ₂ CO ₃	60	110	-0,15	1
1,0 М K ₂ CO ₃	56	115	-0,18	1
II. Фон для электролиза 0,36 N H₂SO₄				
0,1 N H ₂ SO ₄	162	107	+0,06	1
1,0 М K ₂ CO ₃	148	105	-0,17	1
0,1 М K ₂ CO ₃	57	—	$\begin{cases} -0,18 \\ -0,05 \end{cases}$	2
III. Фон для электролиза — ацетатный буфер pH = 4,2				
Ацетатный буфер, pH = 4,2	72	130	+0,06	1
Боратный буфер, pH = 10	56	140	-0,04	1
NH ₂ CH ₂ COOH — КОН, pH = 10	62	130	-0,18	1
0,1 М KNO ₃	74	115	+0,10	1
0,1 М K ₂ CO ₃	44	220 ¹⁾	$\begin{cases} -0,18 \\ -0,07 \end{cases}$	2
0,5 М K ₂ CO ₃	72	130	-0,15	1
0,09 М КОН	74	210 ¹⁾	$\begin{cases} -0,28 \\ -0,15 \end{cases}$	3
2,0 М КОН	80	200 ¹⁾	$\begin{cases} -0,36 \\ -0,23 \end{cases}$	3

¹⁾ Ширина сложного зубца условно измерялась в половине высоты более положительного зубца.

I/C — отношение высоты зубца к концентрации ионов;

δ — ширина полужубца; φ_n — потенциал пика.

Сравнение значений $\frac{I}{C}$, полученных в растворах после перенесения из КОН, со значениями $\frac{I}{C}$, полученными после проведения электролиза в серноокислом или уксуснокислом фоне, показывает, что в первом случае получают заниженные значения $\frac{I}{C}$. Это может быть вызвано или уменьшением концентрации меди в растворе за счет гидролиза, или уменьшением гока электролиза из-за пассивации ртутной

капли в катодном цикле. Табл. 1 (столб 2) показывает также аномально большие значения ширины полузубцов меди на фонах КОН и K_2CO_3 (220—210 мв). Влияние скорости изменения потенциала (W) на форму зубцов меди на фоне 0,1 М K_2CO_3 и 0,1 N КОН иллюстрируется на

Таблица 2

Влияние скорости изменения потенциала на высоту двойных зубцов меди и расстояние между ними. Фон: 0,1 N КОН, концентрация

$$Cu(+2) = 9 \cdot 10^{-6} \text{ М, } \tau = 3 \text{ мин}$$

W	$I_1 \cdot 10^8, a$	$I_2 \cdot 10^8, a$	I_1/I_2	$l, \text{ мв}$
200	21	13	1,62	102 ± 3
400	28	25	1,1	102 ± 3
600	37	29	0,95	108 ± 5
800	41	50	0,82	108 ± 6
1000	47	61	0,77	105 ± 7

W — скорость изменения потенциала (мв/мин),
 I_1 — высота первого зубца (более отрицательного),
 I_2 — высота второго зубца,
 l — расстояние между 1 и 2 зубцом.

рис. 4 и в табл. 2. При очень малых скоростях (W меньше 100 мв/мин) получается только первый зубец растянутой формы. С увеличением скорости изменения потенциала от 200—1000 мв/мин отношение величин

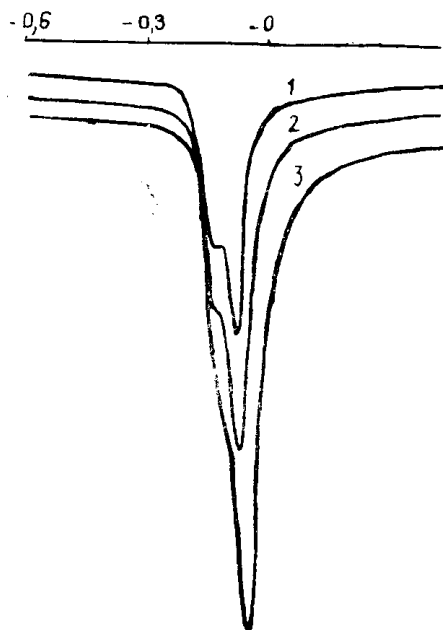


Рис. 4. Влияние скорости изменения потенциала на форму анодных зубцов меди. Кривая 1—333 мв/мин; 2—500 мв/мин; 3—1000 мв/мин. Условия опыта: $C = 3 \cdot 10^{-6}$ М, $\tau = 3$ мин; $r = 0,04$ см.

ны первого зубца ко второму $\left(\frac{I_1}{I_2}\right)$

уменьшается (табл. 2), расстояние между зубцами остается постоянным и форма зубца становится более простой (рис. 4, кривая 3). Изучалось влияние остановки потенциала после первого и второго пика на форму зубцов (рис. 5). При остановке потенциала после первого пика (рис. 5, кривая 1) (при этом бумажная лента самописца продолжает двигаться) вся медь не выходит из капли, так как при дальнейшем пуске барабана (кривая 1, точка б) появляется второй зубец по потенциалу, совпадающий со вторым зубцом (кривая 2). При остановке потенциала после второго зубца (рис. 5, кривая 2, точка а) получался двойной зубец меди, по площади равный сумме площадей отдельных зубцов с остановкой (кривая 1).

Приемом остановки потенциометрического барабана мы воспользовались для подсчета площадей под анодными зубцами, из которой рас-

считывали число электронов, участвующих в процессе анодного растворения амальгамы меди в растворах КОН и K_2CO_3 . Из табл. 3, 4

и 5 видно, что на этих фонах медь переходит в раствор с участием двух электронов как на капельном, так и на пленочном электроде (форму двойного зубца меди на пленочном электроде см. рис. 3, кр. 4). Для

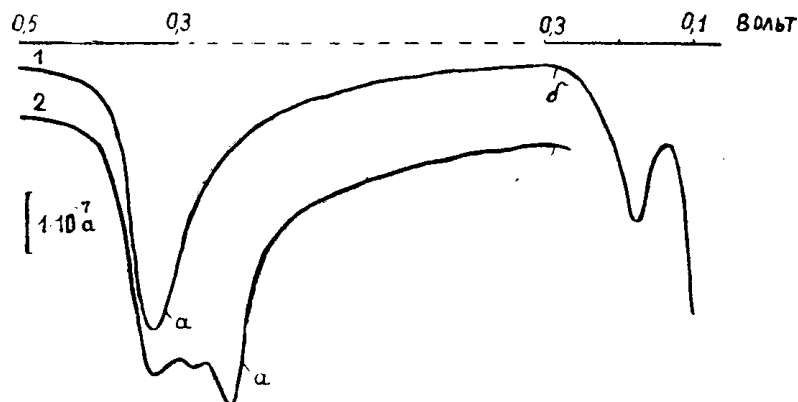


Рис. 5. Анодные полярограммы меди, снятые с остановкой потенциала после первого зубца (кривая 1) и второго зубца (2). Точками *a* и *б* обозначены моменты остановки и пуска потенциометрического барабана.

малых концентраций $\text{Cu}(2+)$ заниженные значения z , вероятно, получались из-за большого остаточного тока, что вносило ошибку в расчет тока электролиза.

Таблица 3

Расчет числа электронов, участвующих в анодном растворении меди из амальгам. Условия опыта: $\tau=3$ мин, $W=600$ мв/мин, $r=0,04$ см, фон $-0,1$ N KOH

$C \cdot 10^7$ М	$Q_s \cdot 10^6$ кул	$Q_p \cdot 10^6$ ¹⁾ кул	z
3,6	31	23	1,5
4,8	32	33	2,0
7,8	37	43	2,3
10,0	54	53	2,3

¹⁾ Q_p рассчитывалась по площади под анодным зубцом с остановкой потенциала после второго зубца.

Таблица 4

Расчет площади и числа электронов при анодном растворении меди из амальгамы. Условия опыта: фон $-0,1$ М K_2CO_3 , $\tau=3$ мин, $r=0,04$ см

$C \cdot 10^{+6}$ М	$Q_s \cdot 10^6$ кул	$Q_p \cdot 10^6$ кул	z
9,0	14,4	15,4 ¹⁾	2,12
9,0	13,8	13,8 ²⁾	2,02
9,0	13,9	13,9 ²⁾	2,03

¹⁾ Площадь под двойным зубцом с остановкой.

²⁾ Суммарная площадь под первым и вторым зубцами с остановкой.

Для сравнения числа электронов, участвующих при окислении меди на разных фонах при одинаковой исходной концентрации меди в капле применялся метод «стандартной площади», о которой говорилось выше. Правильность метода «стандартной площади» была проверена нами на примере сравнения площадей анодного растворения меди в растворах 0,36 N H₂SO₄ ($z_0=2$) и 1 M NH₄Cl + 1 M NH₄OH. Как видно из табл. 6,

Таблица 5

Расчет площади и числа электронов, участвующих в анодном окислении меди из амальгамы. Условия опыта:
фон—0,1 M K₂CO₃, C = 5 · 10⁻⁶ M, $\tau = 1$ мин, W = 666 мв/мин,
пленочный электрод, S = 0.2 см²

$Q_э \cdot 10^5$ кул	$Q_p \cdot 10^5$, кул		$(Q_{p1} + Q_{p2}) \cdot 10^5$ кул	z
	1 зубец	2 зубец		
8,5	2,5	5,3	7,8	1,85
8,5	2,9	5,4	8,3	1,95
8,5	2,9	5,7	8,6	2,01

- во втором электролите $z = 1$, то есть процесс растворения идет с образованием ионов одновалентной меди, с чем связана низкая чувствительность определения меди на аммиачно-хлоридном фоне.

Изучалось влияние перемешивания раствора током азота во время съемки анодной полярограммы. Оказалось, что в условиях опыта, перемешивание не влияло на форму и высоту сложных анодных зубцов меди на фоне 0,1 M K₂CO₃ и незначительно изменяло форму зубца меди на фоне КОН.

Обсуждение результатов

Полученные результаты с учетом некоторых литературных данных, относящихся к аномальному растворению амальгам, можно объяснить с нескольких точек зрения. Можно предположить, что причиной образования двойных зубцов является образование нескольких интерметаллических соединений меди со ртутью, имеющих различные стандартные электродные потенциалы, причем равновесие между ними устанавливается медленно. Подтверждением этого предположения, казалось бы, является опытный факт, что амальгамы некоторых металлов (Co, Mn) дают на полярограмме несколько зубцов, которые, по мнению авторов [6, 7], вызваны окислением различных интерметаллических соединений. Этот взгляд оспаривается Зебровой [8], согласно которой в электрохимической реакции участвуют свободные атомы металла, образованные в результате диссоциации неустойчивых при комнатной температуре твердых соединений металла со ртутью.

Наши опытные данные с переносом электрода не подтверждают высказанное выше предположение. Если бы причиной появления двойных зубцов являлось образование интерметаллических соединений в ртути, то следовало бы ожидать, что двойные зубцы будут на любых фонах, независимо от их природы и концентрации. Однако из наших опытов видно (см. табл. 1), что на одних фонах (КОН, K₂CO₃) двойной зубец меди появляется, а на других не появляется.

Далее можно предполагать наличие ступенчатого разряда меди из амальгамы. Процесс анодного растворения амальгамы меди в отношении валентности ионов, поступающих в раствор, изучен недостаточно. Имеются литературные данные [9] по растворению медного анода в вод-

ных растворах, из которых делается вывод о том, что первоначально медь окисляется до одновалентной, а конечный результат зависит от того, что произойдет с $\text{Cu}(I+)$. В некоторых условиях (щелочные и аммиачные растворы) при окислении медного амальгамного капаящего электрода на полярограмме появляются двойные волны, одинаковая высота которых приводит исследователей [10, 11] к выводу о ступенчатом разряде. Наиболее прямой ответ на вопрос, сколько электронов участвует в электрохимической реакции, должны дать кулонометрические измерения площади под анодным зубцом. Проведенные нами измерения (см. табл. 3, 4, 5, 6) показали, что во всех фонах (кроме $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$), независимо от того, получается нормальный или двойной зубец, площадь под анодным зубцом соответствует двухэлектронному электрорастворению меди из амальгамы. В случае $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{OH}$ получается одноэлектронный нормальный зубец меди.

Таблица 2

Расчет, числа электронов, участвующих в окислении меди из амальгамы на разных фонах методом «стандартной площади». Концентрация $\text{Cu}(+2)$ $1,6 \cdot 10^{-5}$ М, $\tau = 2$ мин, $r_c = 0,04$ см. Из измерений тока электролиза получено $Q_p = (18 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ кул.

Фон для электролиза	Фон для растворения	$Q_p \cdot 10^6$ кул	z
0,1 N KOH	0,1 N KOH	18,0	$2,0 \pm 0,1$
0,1 N KOH	0,3 M H_2SO_4	17,7	$1,9 \pm 0,1$
0,1 N KOH	1 M NH_4Cl	8,8	$1,0 \pm 0,05$
	1 M NH_4OH		

Таким образом, первые два предположения не подтверждаются опытными данными. Наиболее вероятным, по-видимому, является падение анодного тока поверхностными пленками, образуемыми продуктами анодной реакции с анионами фона. Кемуля с сотрудниками [12, 13] обнаружил тормозящее действие осадков гидроокисей свинца и кадмия на диффузионные токи, полученные с капаящим амальгамным электродом в щелочных растворах. При этом на полярограмме получались резкие заломы в начале волн, а волны деформировались. В наших опытах появление двойных зубцов можно связать с образованием осадка гидроокисей или карбонатов меди на поверхности ртутной капли. Деформация анодного зубца может быть вызвана одновременным действием нескольких факторов: 1) падение тока из-за уменьшения градиента концентрации; 2) увеличение константы скорости процесса разряда из-за увеличения погенциала; 3) падение тока из-за утолщения пленки; 4) увеличение тока из-за растворения пленки в избытке ионов фона. С этой точки зрения, увеличение концентрации меди в капле (после достижения произведения растворимости осадка в приэлектродном слое) вызывает усиление действия третьего фактора, а увеличение концентрации фона усиливает четвертый фактор — растворение осадка.

Из литературных данных [14] известно, что ионы меди в растворе щелочи и карбонатов могут образовывать малорастворимые соединения, которые растворяются в избытке фона с образованием комплексов. Из сравнения произведений растворимостей для CuCO_3 , равного $2,36 \cdot 10^{-10}$ [15] и $\text{Cu}(\text{OH})_2$, равного $5,6 \cdot 10^{-20}$ [15], очевидно, что при

одинаковой концентрации фона (0,1—1 М) необходима несравненно меньшая концентрация меди для образования осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, что и наблюдается на опыте: в 0,1 N KOH мы не могли получить одного четкого зубца меди даже при маленьких концентрациях $\text{Cu}(2+)$. Растворимость осадков карбонатов и гидроокиси меди в избытке фона также различна (больше для карбонатов). Этим можно объяснить исчезновение двойных зубцов меди с ростом концентрации K_2CO_3 , в отличие от раствора KOH.

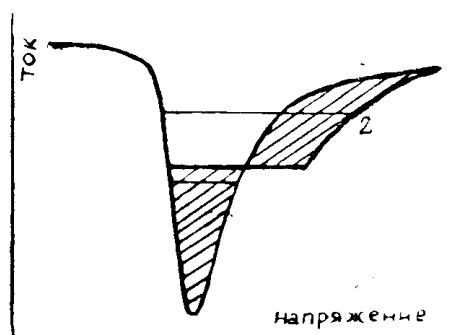


Рис. 6. Схематическое изображение влияния пленки на форму анодного зубца: 1 — нормальный зубец; 2 — при наличии пленки.

Схематически влияние пленки можно пояснить на рис. 6. Видно, что при равной площади нормальный и двойной зубец должны иметь различную ширину полузубца, что и наблюдается на опыте (табл. 1, столб. 2).

Влияние скорости изменения потенциала на форму зубцов, с точки зрения образования нерастворимой пленки, сводится к созданию различных условий для образования и растворения осадков (поскольку эти процессы происходят во времени).

То, что перемешивание раствора в анодном цикле не повлияло на форму сложного зубца меди, может быть связано с адсорбционной природой пленок, на что указывалось в литературе [12].

Выводы

Выводы

1. Изучено влияние на характер анодного зубца меди различных факторов: концентрации меди в растворе, времени предварительного электролиза, скорости изменения потенциала, перемешивания раствора, природы и концентрации фона.

2. Из кулонометрических расчетов показано, что сложный характер анодного растворения меди в изученных фонах не связан со ступенчатым окислением меди.

3. Показано, что прием перенесения электрода из одного электролита в другой может быть использован: а) для проведения процесса накопления в электролите, в котором отсутствуют какие-либо осложнения в катодном процессе; б) для определения количества электричества, затраченного на выделение металла, методом стандартной площади под зубцом.

4. Обсуждены возможные причины сложного характера анодного растворения меди из амальгамы в щелочном и карбонатном растворе и высказаны предположения об образовании пассивирующих осадков на поверхности ртутной капли.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Определение ультрамикрконцентраций веществ в растворе методом амальгамной полярографии на стационарной капле ртути. Завод. лабор., 27, 3, 1961.

2. Э. А. Захарова, Л. Н. Попова. Влияние условий концентрирования и растворения на форму анодного зубца свинца в методе амальгамной полярографии с накоплением. Изв. ТПИ, 128, 64, 1964.

3. С. И. Сняжкова, И. В. Маркова. Спределение ультрамалых содержаний

свинца и меди в щелочах и кислотах с применением амальгамной полярографии на стационарной ртутной капле. Завод. лабор., 27, 521, 1961.

4. W. Kęmula, E. Rakowska, Z. Kublik. Анализ следов примесей в урановых солях. J. Electroan. Chem, I, 205, 1959/1960.

5. А. А. Каплин, М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Ускоренное определение микроконцентраций меди и свинца в индии методом амальгамной полярографии с перенесением. Методы анализа хим. реакт. и препарат., вып. 5—6, ИРЕА, М., стр. 92, 1963.

6. W. Kęmula, Z. Galus. Применение электрода в виде висящей ртутной капли к исследованию системы $Mn^{2+}/Mn(Hg)$. Roczn. Chem., 36, 1223, 1962.

7. W. Kęmula. Advances in Polarography, Perg. Press, V. I, 125, 1960.

8. А. Зебрева. Электрохимические свойства жидких амальгам Тр. ин-та хим. наук АН Каз. ССР, 9, 55, 1962.

9. D. Royer, I. Kleinberg, A. Davidson. Анодное поведение меди в водных растворах. I. Inorg. Nucl. Chem. 4, 115, 1957.

10. N. Furtan, W. Cooper. Изучение полярографического поведения капельного амальгамного электрода. J. Am. Chem. Soc., 72, 5667, 1950.

11. К. Ж. Сагадиева. Амальгамная полярография некоторых цветных и редких металлов. Диссертация, 1962.

12. W. Kęmula, B. Behr, I. Dojlido. Полярографическое изучение анодного растворения амальгамы свинца в щелочных растворах. Roczn. Chem. 31, 205, 1957.

13. W. Kęmula, I. Dojlido. Полярографическое поведение амальгамы кадмия в щелочных растворах. Roczn. Chem., 33, 451, 1959.

14. L. Meites. Полярографическое изучение комплексов металлов. III. Оксалаты и карбонаты меди. J. Am. Chem. Soc. 72, 184, 1950.

15. Справочник химика. Т. 3, стр. 519, Госхимиздат, 1952.
