

свидетельствует о появлении свободных ферроцианид-ионов в растворе, окисляющихся затем на аноде. После добавления в раствор сульфата калия ток окисления падает (отрезок прямой *BC*), что свидетельствует об уменьшении концентрации ферроцианид-ионов в растворе.

Введенные в раствор ионы калия (радиус иона 2.20 Å) вытесняют из нормального ферроцианида цинка ионы цинка (радиус иона 1.9 Å) и частично становятся на их место. Происходит ионный обмен между ионами цинка осадка и ионами калия раствора. Появившиеся в растворе ионы цинка реагируют с ферроцианид-ионами с образованием смешанного ферроцианида цинка и калия.

Вторая конечная точка титрования *D* соответствует образованию осадка, состав которого можно определить в соответствии с изломом кривой и выразить формулой двойной соли $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

В производстве опытов концентрацию титруемого раствора последовательно увеличивали от 0,1М до 0,4М. Объем титрующего реагента при этом соответственно увеличивался. В интервале концентраций сульфата калия, равном 0,3—0,4 М, объем титрующего реагента оставался неизменным. Конечные точки титрования, построенные по пересечению соответствующих участков кривых титрования, полностью совпадали, что соответствует рис. 1 (*в, г*). Отсюда следует, что в интервале концентраций сульфата калия 0,3—0,4 М состав осадка смешанного ферроцианида цинка и калия остается неизменным.

Л. Г. Рутберг

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В ПОЛЯРОГРАФИИ И АМПЕРОМЕТРИИ

Применение твердых индикаторных электродов значительно расширяет возможности полярографического и амперометрического методов анализа.

В работе использовались дисковые и проволочные платиновый и серебряный амальгамированный и дисковые графитовый, висмутовый и серебряный индикаторные электроды. Платиновая проволока впаивалась в стекло. Серебряная и висмутовая проволоки вклеивались в стекло эпоксидной смолой. Стержни из спектрального графита пропитывались смесью эпоксидной смолы и полиэтиленполиамиона или парафина и полиэтилена. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный каломельный электрод.

Изучено восстановление ионов двухвалентного свинца на вращающихся серебряном амальгамированном и графитовом электродах. Показано наличие пропорциональности между концентрацией ионов свинца и величиной предельного тока их восстановления в нейтральном и щелочном растворах.

При восстановлении ионов двухвалентного свинца на электроде выделяется металлический свинец. Анодные поляризационные кривые электрорастворения свинца, предварительно сконцентрированного на графитовом, платиновом, висмутовом и серебряном электродах, имеют характерную форму с резко выраженным максимумом тока. Зависимости величины максимального тока электрорастворения свинца с поверхности твердых индикаторных электродов от концентрации его ионов в растворе и продолжительности электроосаждения имеют прямо пропорциональный характер, следовательно, эта электрохимическая реакция может быть использована в аналитических целях. Метод электрорастворения предварительно сконцентрированного на твердом индикатор-

ном электроде осадка получил название пленочной вольтамперометрии.

По току восстановления ионов свинца на платиновом и серебряном амальгамированном индикаторном электродах проводилось амперометрическое титрование анионов: сульфатов, хроматов, фторидов, молибдатов и вольфраматов.

Изучена возможность использования метода пленочной вольтамперометрии при амперометрическом титровании на графитовом индикаторном электроде. Проводилось титрование раствора бихромата калия раствором нитрата свинца в ацетатной среде и титрование раствора нитрата свинца раствором бихромата калия. Избыток раствора нитрата свинца определялся методом пленочной вольтамперометрии. Полученные результаты показали, что предложенный метод значительно повышает чувствительность определений по сравнению с классической амперометрией.

Н. Г. Човнык, М. В. Мышалов

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ $\text{AlCl}_3\text{--NaCl}$

Изучение природы алюминидов железа представляет интерес для теории интерметаллических соединений и практики получения жаростойких защитных алюминиевых покрытий.

В работе рассмотрен метод определения состава алюминидов железа из полярографических измерений с использованием обычной полярографии и полярографии с накоплением. Для этого снимается полярограмма катодного восстановления и далее выделившаяся фаза растворяется при линейной развертке потенциала для исходных компонентов, образующих сплав. Кривые растворения отдельной фазы имеют один максимум-пик в определенном интервале потенциалов, соответствующих концу растворения данной фазы. Кривая растворения сплава имеет несколько волн-пикув, отвечающих количеству фаз в сплаве, по форме и площади которых можно судить о фазовом строении сплавов.

На рис. 1,а приведена катодная полярограмма растворителя. Подъем тока при $-1,15$ в обусловлен разрядом ионов алюминия. Кривая анодного растворения фона (рис. 1,б) имеет пик при $-1,1$ в. При введении в расплав хлорного железа (рис. 1,в) на катодной полярограмме наблюдаются три волны с областями предельных токов. В области положительных потенциалов лежит волна перезарядки ионов железа. При потенциалах более отрицательных ($-0,45$ в) на электроде осаждается железо. Соотношение высот первой и второй волн позволяет заключить, что разряд ионов железа проходит ступенчато по схеме $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Fe}$. При снятии анодных полярограмм катодного накопления железа наблюдается пик при $-0,35$ в. Третью волну, начинающуюся при $-0,78$ в, следует отнести к совместному разряду ионов железа и алюминия. В данном случае алюминий начинает выделяться на ранее начавшее осаждаться железо при потенциале более положительном, чем из растворителя на величину $\sim 0,4$ в. При увеличении содержания алюминия потенциал сплава сдвигается в сторону выделения чистого алюминия. Из вида полярограммы, которая имеет непрерывную форму, можно заключить, что третья волна обусловлена образованием твердых растворов, имеющих переменный состав. Из соотношений плотностей тока разряда ионов железа и алюминия на обычной полярограмме можно найти точки, отвечающие составу сплавов: Fe_3Al при $-0,9$ в