

циал катодного пика  $Ni$  ( $-0,6$ )в. Чувствительность предложенных методик  $(3 \pm 8) \cdot 10^{-7}\%$ , коэффициент вариации составляет  $8 \pm 10\%$  ( $n=5$ ); время анализа одного образца 1,5–2,5 часа.

При определении  $Ni$  в солях и кристаллах  $CsH_2AsO_4$  к остатку приливают 3 раза по 2 мл конц.  $HBr$  и упаривают раствор до влажных солей; остаток растворяют в 0,5 мл конц.  $HNO_3$  и вновь упаривают до влажных солей.

#### Литература

1. Ю.А.Федяшина, И.Г.Юделевич, Т.Т.Сорокина. Ж.аналит. химии, 21, 10, 1232–1235, 1966.
2. В.И.Кулешов. "Заводская лаборатория", 34, 950 (1967).
3. В.И.Кулешов, Н.В.Подкорытова, С.И.Назарова. "Заводская лаборатория", 39, №3, 284–285, 1974.

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ С СОЕДИНЕНИЯМИ ЭЛЕКТРОННОГО ТИПА ПРИ ИХ ИЗУЧЕНИИ МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ.

А.А.Каплин, И.П.Мамонтова

Исследование взаимного влияния элементов в ртутном и на твердых электродах является одной из основных физико-химических задач полярографии с накоплением. Известно сравнительно большое число работ по изучению взаимного влияния элементов в ртути, отмечено образование интерметаллических соединений (и.м.с.), определен состав и произведение растворимости ряда и.м.с. в твердой и жидкой фазе. Однако развиваемые ранее теоретические и экспериментальные исследования по изучению взаимного влияния элементов в методе амальгамной и пленочной полярографии с накоплением, основанные на приближении идеальных растворов, не представляли возможности учета параметров взаимодействия, корреляции данных полярографии с накоплением с термодинамическими величинами. Развитый в работах [1,2] термодинамический подход, учитывающий изменение активности компонентов в системе, представляет как принципиальную возможность расчета некоторых термодинамических параметров для металлов и сплавов, так и использование в теоретических и экспериментальных исследованиях в методе полярографии с накоплением термодинамических данных, полученных другими независимыми методами, для предсказания характера вольт-амперных кривых при наличии эффекта взаимодействия в системе.

Так, при изучении литературных данных по бинарным системам, представляющим интерес для метода амальгамной и пленочной полярографии с накоплением нами было обращено особое внимание на системы с электронными соединениями. К этим системам относятся  $Cu-Me$ ,  $Ag-Me$ ,  $Au-Me$ , где  $Me-Bi, Sb, Sn, Zn, Mn$ , и др. Таким образом, эти соединения включают элементы наиболее часто определяемые методом АПН и ППН; кроме того серебро и золото используется в качестве подложек в методе АПН и, следовательно, в той или иной мере растворимы в ртутном электроде. Особенностью систем с электронными соединениями является смена знака энтальпии смешения при значительном избытке элемента с большей валентностью. Основываясь на этом и на термодинамическом подходе [1,2], можно было предположить более сложный характер концентрационных зависимостей в таких системах в методе полярографии с накоплением при изменении соотношения компонентов, чем это было установлено в ряде работ, например, по системам  $Cu-Zn$ ,  $Cu-Sn$ , нами экспериментально исследовано методом АПН и ППН ряд систем с электронными соединениями на ртутных и твердом электродах. Методика состояла в измерении зависимостей  $I_n$ ,  $\delta$  и  $\varphi_n$  каждого из компонентов при изменении в широком интервале от 1:50 до 50:1 их соотношения в растворе и на электроде. К изученным нами системам относятся  $Cu-Sn$ ,  $Cu-Zn$ ,  $Ag-Bi$ ,  $Pb-Tl$ ,  $Zn-Mn$ ,  $Cd-Mn$ . I)

В изученных системах нами впервые обнаружено резкое возрастание и последующий спад анодного тока элемента с большей валентностью ( $Sn, Mn, Bi$ ) при его постоянной концентрации в растворе и изменении содержания второго компонента. Наличие максимума наблюдается при содержании второго компонента в растворе значительно меньшем, чем первого. При соотношениях, близких к эквивалентным, регистрируется значительное понижение анодных токов обоих элементов, связанное с выпадением твердой фазы. В области максимума можно предполагать наличие жидкой фазы соединений другого состава и расслаивание раствора. Характер кривых сохраняется при переходе от твердого к ртутному пленочному и затем к ртутному сферическому электроду, хотя, наблюдается "размывание" и сдвиг максимума в сторону больших концентраций элемента с меньшей валентностью. Аналогично, при уменьшении содержания обоих компонентов в растворе также наблюдается "размывание" и сдвиг максимума.

Характер кривых аналогичен изменению концентрационных зависи-

I) Система  $Ag-Bi$  изучена Анисимовой Л.С. и Каплиным А.А.

мостей избыточных термодинамических функций в этих системах и, таким образом, подтверждает правильность термодинамического подхода к полярографии с накоплением. Значительно более сложными являются концентрационные зависимости в системе — . Из наших экспериментальных данных зависимость высоты анодного пика свинца при его постоянной концентрации в растворе и изменяющейся в сторону увеличения, концентрации таллия представляет осциллирующую кривую с затухающей амплитудой, на которой можно выделить монотонно убывающую составляющую. Можно предполагать, что такой характер зависимости связан с осциллирующим характером энергии взаимодействия в этой системе, которую можно представить как

$$W \sim W_0 + A \frac{\cos aK}{aK}$$

где  $K$  — радиус-вектор Ферми.

Полученные нами экспериментальные данные подтверждают принципиальную возможность использования литературных данных по термодинамическим свойствам бинарных и более сложных систем. Можно выделить решение таких задач, как предсказание концентрационной и других зависимостей в методе полярографии с накоплением, использование взаимного влияния элементов для повышения чувствительности и разрешающей способности, оценка ошибок, вносимых компонентом, в особенности, в концентрациях значительно меньших предела обнаружения в условиях опыта при физико-химических и аналитических исследованиях. Это свидетельствует о том, что эффект взаимного влияния элементов (частным случаем которого является влияние подложки в методе ППН) представляет перспективный способ повышения чувствительности и разрешающей способности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.А.Каплин Сб. "Успехи полярографии с накоплением" Изд-во ТГУ, Томск, 1973, 136.
2. А.А.Каплин, Т.Ф.Ряшенцева Сб. "Успехи полярографии с накоплением", Изд. ТГУ, Томск 1973, 137.

#### ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ФОРСТЕРИТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЕГО ИЗ ТАЛКА

П.Г. Усов, В.И. Верещагин, Н.К. Глушкова

Форстерит  $MgSiO_3$  является основной кристаллической фазой форстеритовой керамики. Форстеритовая керамика — это один из распространенных в настоящее время высокочастотных диэлектриков. Форстеритовые материалы устойчивы против электрического