

3. Гирилова А. Г., Пейдлин А. Д., Пальгубев С. Ф. Электрохимическое поведение электрода из карбида хрома в контакте с электролитом на основе ZrO_2 // Тез. докл. II Всесоюз. науч. конф. «Электрохимически энергетика». — М., 1984. — С. 61—62.

4. Куницкий Ю. А., Морозов В. В., Шлюко В. Я. Высокотемпературные электродные материалы / Под общ. ред. Г. В. Самсонова. — Киев, 1977. — 232 с.

5. Суворов А. В. Термодинамическая химия паробразного состояния. — Л., 1970. — 208 с.

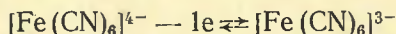
6. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М., 1968. — 472 с.

УДК 541.8:546.72'32'267

А. Л. Кузьменко, Т. А. Матвеева, Л. Т. Томашева

РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $K_3[Fe(CN)_6]—K_4[Fe(CN)_6]—H_2O$

Ферро- и феррицианиды щелочных металлов обладают комплексом хороших электрохимических свойств. Взаимный переход



осуществляется электрохимически с низкими поляризационными эффектами, что делает данную систему интересной в практическом отношении. Поэтому важным является вопрос о химической устойчивости и растворимости компонентов в системе на основе ферро- и феррицианидов щелочных металлов, обладающих хорошей растворимостью.

В работе [1] показано, что комплексный анион $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в водных растворах устойчив. Полная константа его диссоциации по схеме $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{+2} + 6CN^-$, определенная потенциометрически, составляет 10^{-35} , в то время как термодинамический расчет дает значительно большую величину — 10^{-24} [2]. В щелочной среде при отсутствии кислорода наблюдалась последовательная замена CN^- на OH^- , что выступает в качестве причины медленного разложения ферроцианидных растворов до $Fe(OH)_2$ [3], а при наличии кислорода — до $Fe(OH)_3$ [4]. В обычных условиях скорость процессов разложения водных растворов ферроцианидов мала и железосинеродистые соли обычно рассматривают как химически устойчивые соединения [5].

Растворимость в системах $K_3[Fe(CN)_6]—H_2O$ и $K_4[Fe(CN)_6]—H_2O$ в широком диапазоне температур

достаточно изучена [6]. Данные же по совместной растворимости $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, по составу твердых фаз в системе $K_3[Fe(CN)_6] - K_4[Fe(CN)_6] - H_2O$ в литературе отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы явилось изложение результатов изучения растворимости при температурах $T = 298$ и 323 К в указанной трехкомпонентной системе, установления состава твердых фаз, а также влияния температуры на совместную растворимость солей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$.

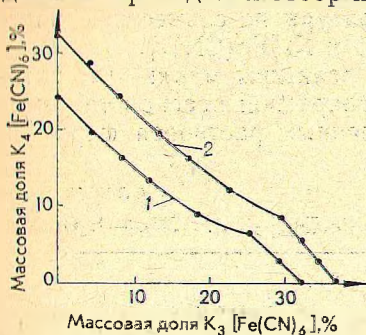
В работе использовались реактивы марки «ч», которые очищались методом многократной перекристаллизации соответствующих насыщенных растворов ферро- и феррицианидов калия.

Т а б л и ц а

Растворимость в системе $K_3[Fe(CN)_6] - K_4[Fe(CN)_6] - H_2O$

Жидкая фаза, массовая доля, %		Твердая фаза
$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN)_6]$	
$T = 298$ К		
0	23,90	$K_4 [Fe (CN)_6] \cdot 3H_2O$
4,48	19,89	»
8,31	17,54	»
11,73	14,80	»
18,81	9,73	»
24,98	6,96	»
27,38	5,52	$K_4 [Fe (CN)_6] \cdot 3H_2O +$ $+ K_3 [Fe (CN)_6]$
29,10	3,73	$K_3 [Fe (CN)_6]$
31,95	0	»
$T = 323$ К		
0	32,2	$K_4 [Fe (CN)_6] \cdot 3H_2O$
3,86	28,98	»
8,02	24,65	»
10,84	21,93	»
13,56	19,52	»
16,47	17,58	»
19,44	15,50	»
23,58	12,79	»
28,08	9,90	»
30,27	8,16	$K_4 [Fe (CN)_6] \cdot 3H_2O +$ $+ K_3 [Fe (CN)_6]$
34,27	4,17	$K_3 [Fe (CN)_6]$
39,46	0	»

Исследование растворимости в системе $K_3[Fe(CN)_6] - K_4[Fe(CN)_6] - H_2O$ проводилось методом изотермического насыщения в термостате с вращающимся валом. К валу крепились герметизированные сосуды для изучения равновесия, в которые вносились компоненты системы. Сосуды помещались в ячейки для перемешивания. Периодически проводился отбор проб жидкой фазы с помощью



предварительно прогретой пипетки, снабженной фильтрующей насадкой во избежание попадания частиц твердой фазы в

ИзоТЕРМЫ растворимости в системе $K_3[Fe(CN)_6] - K_4[Fe(CN)_6] - H_2O$:
 1— $T=298$ К; 2— $T=323$ К

пробу. Пробу переносили в предварительно взвешенный бюкс, растворяли и анализировали на содержание $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Содержание иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ определялось титрованием перманганатом калия по методике, описанной в работе [7]. Объемным иодометрическим методом контролировалось содержание иона $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Титрование $[Fe(CN)_6]^{3-}$ проводилось при $pH=0 \div 1$ в присутствии сульфата цинка [7].

Равновесие в изучаемой системе устанавливалось за 2 сут, в течение которых контролировалось содержание $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (см. таблицу).

Состав твердой фазы в анализируемой системе устанавливался с помощью метода Схрейнемакера. Твердая фаза отфильтровывалась на воронке от маточного раствора и анализировалась на содержание $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$. По данным химического анализа, массовая доля $K_4[Fe(CN)_6]$ во всех случаях составляла 87,2, а $K_3[Fe(CN)_6] - 100\%$, что соответствует формам $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ (см. таблицу).

Полученные нами данные по растворимости в бинарных системах находятся в соответствии с литературными данными. На рисунке представлены диаграммы растворимости в трехкомпонентной системе $K_3[Fe(CN)_6] -$

$K_4[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$ при 298 и 323 К. Диаграммы эвтонического типа имеют маленькое поле кристаллизации $K_3[Fe(CN)_6]$ и значительно большее поле кристаллизации $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. В системе не образуется никаких других форм, кроме исходных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах.— М., 1954.— 231 с.
2. Stephenson C. S., Morrow J. C. The heat capacities of potassium ferricyanide and cobalticyanide from 15 to 300 K. A magnetic transition in potassium ferricyanide // J. Amer. Chem. Soc.— 1956.— Vol. 78, N 2.— P. 275—277.
3. Williams H. E. The cause of the variation of the colour of crystals of commercial sodium and potassium ferrocyanide [Cyanoferrate (II)] // J. Chem. Soc.— 1943.— P. 233—227.
4. Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я. Химия ферроцианидов.— М., 1971.— С. 320.
5. Lofsfeld R. B., Gwift E. The stability of dry potassium ferrocyanide // J. Amer. Chem. Soc.— 1938.— Vol. 60, N 12.— P. 3083—3084.
6. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем / Под ред. В. В. Вязова, А. Д. Пельша.— Л., 1961.— Т. 3.— 949 с.
7. Шарло Г. Методы аналитической химии.— М., 1974.— 668 с.

УДК 678.742.2—13.046(088.6)

Н. Л. Тугаева, А. Я. Маркина, М. М. Ревяко

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНЕГЕЛЯ

Цель настоящего исследования — представить результаты изучения физико-механических свойств композиционных материалов на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и модифицированного кремнегеля.

Был использован СЭВА производства «Mugaviten» (ГДР) марки «V-107», содержащий 29,7% винилацетата. Режимы получения композитов такие же, как в работе [1]. Определены следующие физико-механические характеристики полученных материалов: прочность при растяжении σ_p , относительное удлинение при разрыве ϵ , твердость H и показатель текучести расплава (ПТР). Полученные результаты представлены в таблице и на рис. 1 и 2.

Известно, что увеличение содержания в полимере ми-