

Х. Я. ЛЕВИТМАН, А. Л. СПЕКТОР

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ АЗОТНОКИСЛЫЙ КАДМИЙ — РУБЕАНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА — ВОДА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Рубеановодородная кислота ( $RH_2$ ) образует с рядом катионов тяжелых металлов труднорастворимые, большей частью окрашенные соединения.

Методом физико-химического анализа было изучено взаимодействие рубеановодородной кислоты с ионами меди, никеля, кобальта, серебра, свинца, таллия и палладия [1—10], установлен состав образующихся соединений и разработаны фотометрические методы определения указанных ионов.

Целью настоящей работы явилось исследование реакции между ионом кадмия и рубеановодородной кислотой и установление состава образующего соединения. Для построения диаграммы состав — свойство использовалось светопоглощение смесей растворов азотнокислого кадмия и рубеановодородной кислоты.

Исходный 0,1М раствор азотнокислого кадмия приготовлялся из предварительно перекристаллизованной соли (ч. д. а.). Точная концентрация его была установлена весовым путем [11].

Спиртовой 0,01 М раствор (в 94%-ном этаноле) рубеановодородной кислоты приготовлялся по точной навеске из дважды перекристаллизованного препарата (марки «Иреа»). Применяемые в дальнейшем растворы получали путем разбавления этих исходных растворов.

Чтобы воспрепятствовать довольно быстрой коагуляции продуктов реакции между кадмием и рубеановодородной кислотой в качестве стабилизатора прибавлялся раствор желатины. Как показали опыты, устойчивые во времени золи получаются при концентрации стабилизатора в 0,025%.

Предварительно было установлено, что взаимодействие иона кадмия с  $RH_2$  происходит в аммиачной среде. Все исследуемые смеси были 0,1 М по аммиаку.

На величину оптической плотности при образовании окрашенных зольей влияет порядок смешивания компонентов, поэтому мы исследовали несколько вариантов смешивания и остановились на следующем порядке, который обеспечивал наибольшую величину оптической плотности: 1) раствор  $Cd(NO_3)_2$ ; 2) раствор желатина; 3) раствор аммиака; 4) раствор  $RH_2$ .

Была снята кривая зависимости величины оптической плотности образующихся зольей от длины волны применяемого света (рис. 1).

Максимум оптической плотности лежит в области коротких длин волн, в связи с этим дальнейшие определения производились с синим светофильтром, имеющим максимум пропускания при 437 нМ.

Оптическая плотность образовавшихся в результате взаимодействия  $Cd(NO_3)_2$  и  $RH_2$  зольей постепенно возрастает во времени и через 20—25 мин. достигает максимальной величины, оставаясь в дальнейшем

постоянной в течение нескольких часов. В связи с этим все определения оптической плотности производились через 30 мин. после смешивания реагирующих компонентов.

Для установления состава образующего соединения были исследованы по методу изомолярных серий три ряда растворов. Каждый ряд состоял из 14 смесей с различными соотношениями азотно-кислого кад-

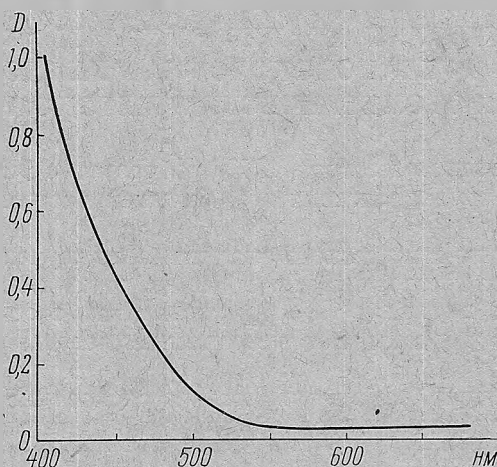


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) золя рубената кадмия от длины волны света ( $\text{nm}$ ).

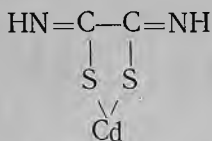
мия и рубеноводородной кислоты при их постоянной сумме. Суммарная концентрация растворов каждого из рядов составляла  $6 \cdot 10^{-4}$ ;  $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Для приготовления каждой смеси в мерную колбочку на 100 мл вводили рассчитанное количество раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , 5 мл раствора желатины (0,5%), 10 мл раствора аммиака (1 М), рассчитанное количество спиртового раствора  $\text{RNH}_2$  и воду до метки.

Так как рубеноводородная кислота в виде спиртового раствора вводится в каждую смесь в различных количествах, ко всем растворам добавлялся этиловый спирт в таких объемах, чтобы количество его во всех смесях было одинаковым.

Приготовленные таким образом смеси тщательно перемешивались и фотометрировались при  $t=20^\circ\text{C}$ . В зависимости от величины оптической плотности полученные растворы фотометрировались в кюветах с различной толщиной слоя. Окончательные результаты пересчитывались на толщину слоя в 3 см. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2 при всех исследованных концентрациях реагирующих компонентов имеется один резкий максимум, расположенный на ординате состава, отвечающего молекулярному соотношению  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 : \text{RNH}_2 = 1 : 1$ , что указывает на образование только одного соединения — рубената кадмия



Несмещаемости максимума с изменением общей концентрации реагирующих компонентов и его острота свидетельствуют об отсутствии заметной диссоциации полученного соединения и неизменяемости его в присутствии исследованного избытка обоих компонентов.

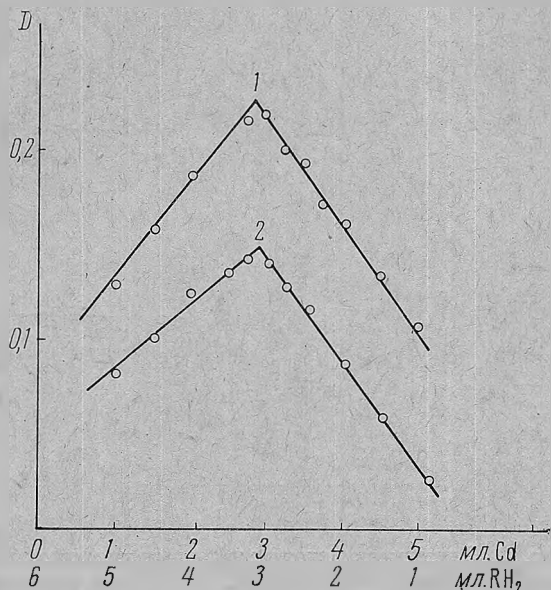


Рис. 2. Диаграмма изомольных серий ( $t=20^\circ$ ).  
Суммарные концентрации:

1 —  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 —  $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Для подтверждения полученных результатов мы поставили ряд экспериментов по исследованию оптической плотности серий растворов с постоянной концентрацией одного из компонентов ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) и переменной, все возрастающей концентрацией другого ( $\text{RN}_2$ ) (метод мольных отношений). Были исследованы три серии растворов, каждая из которых состояла из 15 смесей. Концентрация азотнокислого кадмия в смесях каждой серии была постоянной и составляла  $3,75 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а содержание рубеановодородной кислоты увеличивалось от смеси к смеси и отношение  $\text{RN}_2 : \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  характеризовалось величинами 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3.

Порядок смешивания, содержание стабилизатора, аммиака и спирта в каждой смеси такие же, как в опытах с переменными концентрациями обоих компонентов. Полученные результаты приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, на котором величины  $D$  нанесены против значений  $\text{RN}_2/\text{Cd}$ , изменение светопоглощения укладывается на две прямые, пересекающиеся при одном и том же соотношении  $\text{RN}_2 : \text{Cd} = 1 : 1$ . Это указывает на то, что единственным продуктом взаимодействия между  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{RN}_2$  является рубеанат кадмия.

Аналогичные результаты получены в опытах с постоянными количествами  $\text{RN}_2$  и переменными все возрастающими количествами  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

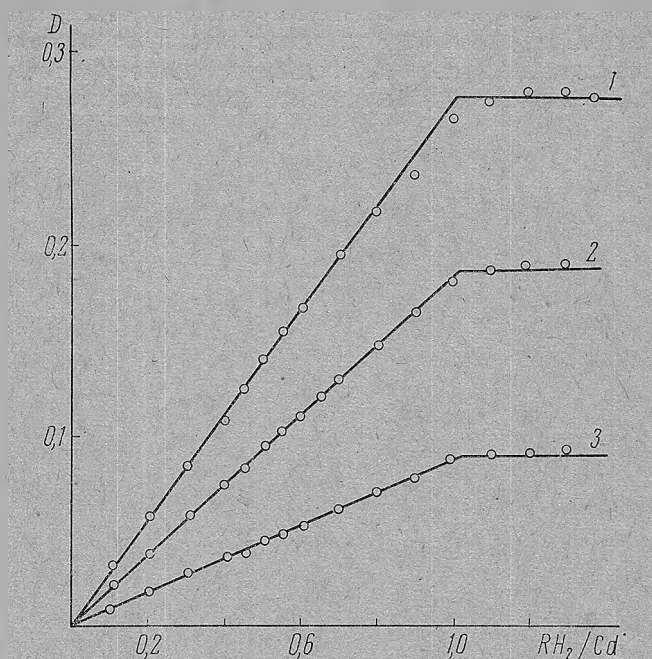


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от мольных отношений  $RN_2/Cd^{2+}$  ( $t=20^\circ$ ). Концентрации  $Cd(NO_3)_2$  постоянны:  
 1 —  $3,75 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 —  $2,50 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 3 —  $1,25 \times 10^{-4}$  моль/л.

Результаты этих опытов подтверждают выводы, полученные при работе по методу изолярных серий как в отношении состава образующего соединения, так и отсутствия заметной диссоциации образующегося рубеаната кадмия.

\* \* \*

В литературе есть указание [12], что рубеанаты некоторых металлов с течением времени медленно разлагаются, переходя в соответствующие сульфиды. Для выяснения вопроса, относится ли это положение к рубеанату кадмия, у растворов, составляющих изолярную серию с наибольшей суммарной концентрацией ( $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л), периодически через значительные интервалы времени измерялась оптическая плотность. Было установлено, что через двое суток после момента изготовления смесей максимум на диаграмме (оптическая плотность — состав) переместился от соотношения  $Cd:RN_2=1:1$  к соотношению, близкому  $Cd:RN_2=2:1$ .

Было интересно установить, имеет ли место такое разложение рубеаната в растворах с меньшей концентрацией реагирующих компонентов. Мы поставили ряд опытов по методу изолярных серий и мольных отношений.

Чтобы ускорить процесс превращения рубеаната кадмия, составленные смеси подвергались нагреванию на кипящей водной бане в течение

30 мин. и после охлаждения фотометрировались. Были исследованы три серии изомолярных смесей с суммарной концентрацией  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $4,5 \cdot 10^{-4}$  и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л (рис. 4).

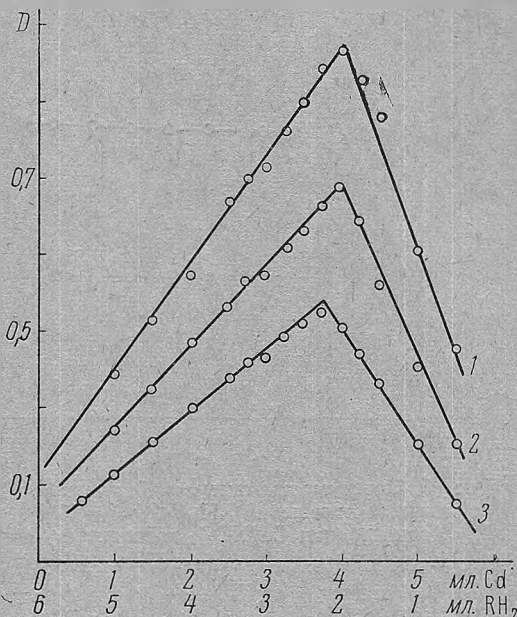


Рис. 4. Диаграмма изомолярных серий ( $t=100^\circ$ ).

Суммарные концентрации:

1 —  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 —  $4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
3 —  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Как видно из рис. 4, при всех исследованных концентрациях сингулярный максимум расположен при соотношении  $Cd : RN_2 = 2 : 1$ . Аналогичным образом, по методу мольных отношений, были исследованы три серии растворов с постоянной концентрацией  $Cd(NO_3)_2$  и переменной, все увеличивающейся концентрацией  $RN_2$ . После нагревания составленных смесей в течение 30 мин. на кипящей водяной бане, охлаждения и фотометрирования полученные величины оптической плотности нанесены на диаграмму против величин  $RN_2 : Cd$  (рис. 5). Эти опыты подтверждают выводы, полученные по методу изомолярных серий.

При длительном стоянии и быстрее при нагревании образовавшийся рубеанат кадмия переходит в сульфид. Этот переход, очевидно, выражается уравнением



Полученные результаты свидетельствуют об определенных аналитических достоинствах изученной системы, к которым относятся: несмещаемость точки эквивалентности образования рубеаната кадмия с изменением условий проведения реакции, подчинение светопоглощения закону Ламберта — Бера, постоянство оптической плотности во времени (в присутствии стабилизатора). Все это дает возможность в дальнейшем разработать турбодиметрический метод определения кадмия при помощи рубеановодородной кислоты.

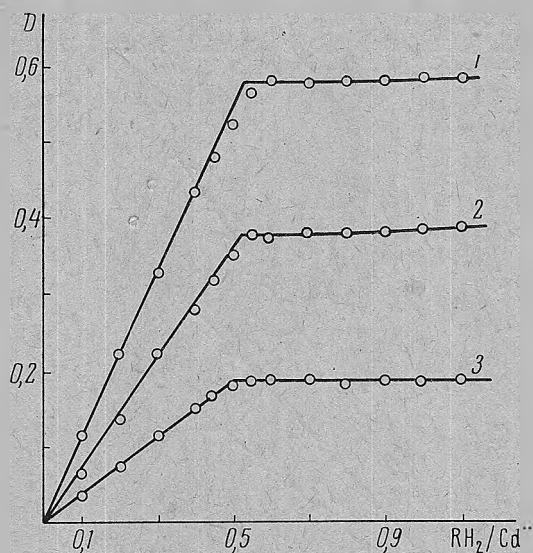


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от мольных соотношений  $RH_2/Cd^{2+}$  ( $t=100^\circ$ ).

Концентрации  $Cd(NO_3)_2$  постоянны:

- 1 —  $3,75 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 —  $2,50 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
3 —  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### Выводы

1. Методом физико-химического анализа, путем измерения оптической плотности изучена система азотнокислый кадмий — рубеановодородная кислота — вода. Показано, что единственным продуктом взаимодействия в этой системе является рубеанат кадмия нормального состава.

2. Образовавшийся рубеанат кадмия медленно (в течение 24—48 час.) разлагается с образованием сульфида кадмия. Это разложение может быть ускорено нагреванием в течение 30 мин. на кипящей водяной бане.

3. Полученные данные могут служить основанием для разработки турбидиметрического метода определения кадмия при помощи рубеановодородной кислоты.

### Литература

- [1] Pr. Ray, P. M. Ray. Ind. Chem. Soc., 118 (1926). [2] И. В. Тананаев, Х. Я. Левитман. Сб. науч. тр. Белорусск. политехн. ин-та, 4, 4 (1949). [3] И. В. Тананаев, Х. Я. Левитман. Сб. науч. тр. Белорусск. политехн. ин-та, 44 (VI), 418 (1954). [4] И. В. Тананаев, Л. М. Шапиро. ЖНХ, 6 (1967). [5] Х. Я. Левитман, Е. В. Горская. Сб. науч. тр. Белорусск. политехн. ин-та, В=63 (1958). [6] Х. Я. Левитман, Е. В. Горская. Сб. науч. тр. Белорусск. политехн. ин-та, В=87 (1959). [7] Х. Я. Левитман, Е. И. Руцкая, Н. Н. Карпович. Сб. науч. тр. Белорусск. политехн. ин-та, В=87 (1959). [8] Х. Я. Левитман, Л. С. Михалевич. ДАН БССР, 10, 2 (1966). [9] Л. С. Михалевич, Х. Я. Левитман. Весті АН БССР. Сер. хім, 3 (1966). [10] Х. Я. Левитман, Р. П. Дейч. Общая и прикладная химия, 1 (1969). [11] Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин. Количественный анализ, М., 1957. [12] С. А. Вознесенский. Внутриклеточные соединения и их применение в аналитической химии. М., 1938.