

Х. Я. ЛЕВИТМАН. В. А. КАМЕНКО

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ АЗОТНОКИСЛОЕ СЕРЕБРО — РУБЕАНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА — ВОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Рубеановодородная кислота образует с рядом катионов тяжелых металлов труднорастворимые соединения [1], которые в присутствии стабилизаторов дают интенсивно окрашенные в различные цвета золи. Методом физико-химического анализа были изучены соединения рубеановодородной кислоты с медью, никелем, кобальтом, свинцом, серебром, таллием и палладием [2—8].

Мы исследовали этим же методом взаимодействие рубеановодородной кислоты с ионом серебра в кислой среде, используя для построения диаграмм состав — свойство измерение оптической плотности смесей растворов этих компонентов.

Исследование ставило своей целью: 1) найти оптимальные условия для получения окрашенных зольей при взаимодействии  $\text{AgNO}_3$  и  $(\text{HNCS})_2\text{H}_2$  в кислой среде; 2) установить состав образующегося соединения; 3) выяснить возможность применения  $\text{RH}_2^*$  для спектрофотометрического определения иона серебра в кислой среде.

В качестве исходных применялись 0,01 М водный раствор  $\text{AgNO}_3$  и 0,01 М спиртовой раствор  $\text{RH}_2$ . Из них готовились смеси с различными величинами молярного отношения  $\text{AgNO}_3:\text{RH}_2$ . Чтобы воспрепятствовать довольно быстрой коагуляции продуктов реакции, в качестве стабилизатора прибавлялся раствор желатина.

Как показали опыты, вполне устойчивые во времени золи получают-ся при концентрации стабилизатора 0,04%.

Все определения оптической плотности производились на кварцевом спектрофотометре СФ-4 при длине волны 430 н.м.

Предварительными опытами было установлено:

1) реакция между  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{RH}_2$  протекает чрезвычайно быстро, максимальная величина оптической плотности устанавливается сразу же и в дальнейшем не изменяется в течение длительного времени;

2) порядок прибавления компонентов при составлении смесей не влияет на величину оптической плотности.

Состав полученных соединений устанавливался методами изомолярных серий и переменной концентрации одного компонента при постоянной концентрации другого (метод мольных отношений) [9].

При исследовании систем по методу изомолярных серий были приготовлены и изучены четыре серии смесей с суммарной концентрацией обоих реагирующих компонентов по сериям  $4,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,4 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,72 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Каждая смесь приготавливалась следующим образом: в мерную колбочку на 50 мл прибавлялось последовательно рассчитанное количество мл водного раствора определенной концентрации  $\text{AgNO}_3$ ,

\* Рубеановодородная кислота  $(\text{HNCS})_2\text{H}_2$  будет обозначаться  $\text{RH}_2$ .

2,5 мл 1 М раствора  $\text{HNO}_3$ , 4 мл 0,5%-ного раствора желатина и рассчитанное количество определенной концентрации спиртового раствора  $\text{RH}_2$  (мл). Так как  $\text{RH}_2$  применялась в виде спиртового раствора, то для создания одинаковой концентрации спирта во всех смесях в колбочку добавлялся спирт в количестве, дополняющем объем  $\text{RH}_2$  до 22 мл.

Колба доводилась до метки дистиллированной водой. После тщательного перемешивания смесь, окрашенная в типичный для золя рубеаната серебра оранжевый цвет, наливалась в стеклянную кювету с толщиной слоя 30 мм и помещалась в спектрофотометр СФ-4 для измерения оптической плотности.

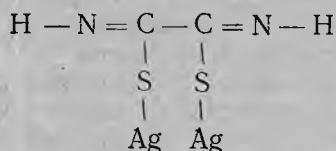
В каждой серии оптическая плотность определялась для 12 точек, в которых отношения  $\text{RH}_2:\text{AgNO}_3$  характеризовались величинами: 0,09; 0,14; 0,2; 0,26; 0,33; 0,41; 0,5; 0,71; 1,0; 1,4; 3,0; 11,0.

Таблица 1

Оптическая плотность смесей с переменным количеством  $\text{AgNO}_3\text{RH}_2$ 

| $\frac{\text{RH}_2}{\text{AgNO}_3}$ | AgNO <sub>3</sub> , мл | RH <sub>2</sub> , мл | Оптическая плотность при концентрации растворов AgNO <sub>3</sub> и RH <sub>2</sub> |          |           |           |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------|---|----------|-----------|-----------|
|                                     |                        |                      | 0,001 м   | 0,0005 м | 0,00025 м | 0,00015 м |
| 11,0                                | 2,0                    | 22,0                 | 0,300   | 0,175    | 0,080     | 0,055     |
| 3,0                                 | 6,0                    | 18,0                 | 0,570   | 0,345    | 0,160     | 0,102     |
| 1,4                                 | 10,0                   | 14,0                 | 0,900   | 0,485    | 0,270     | 0,153     |
| 1,0                                 | 12,0                   | 12,0                 | 1,150   | 0,550    | 0,315     | 0,175     |
| 0,71                                | 14,0                   | 10,0                 | 1,180   | 0,645    | 0,375     | 0,195     |
| 0,5                                 | 16,0                   | 8,0                  | 1,320   | 0,710    | 0,395     | 0,210     |
| 0,41                                | 17,0                   | 7,0                  | 1,220   | 0,620    | 0,345     | 0,206     |
| 0,33                                | 18,0                   | 6,0                  | 1,100   | 0,565    | 0,330     | 0,195     |
| 0,26                                | 19,0                   | 5,0                  | 1,00  | 0,530    | 0,310     | 0,190     |
| 0,20                                | 20,0                   | 4,0                  | 0,842   | 0,460    | 0,270     | 0,180     |
| 0,14                                | 21,0                   | 3,0                  | 0,632   | 0,390    | 0,250     | 0,165     |
| 0,09                                | 22,0                   | 2,0                  | 0,427   | 0,340    | 0,210     | 0,155     |

Полученные результаты (табл. 1, рис. 1) наглядно показывают, что при всех изученных концентрациях реагирующих веществ получается четко выраженный сингулярный максимум при соотношении  $\text{AgNO}_3:\text{RH}_2=2:1$ . Это свидетельствует об образовании нормального рубеаната серебра



Несмещаемость максимума и его острота свидетельствуют о большой прочности и устойчивости образовавшегося соединения. Для подтверждения полученных выводов нами по методу молярных отношений были проведены исследования по изучению системы с переменным содержанием одного компонента и постоянным — другого. Были поставлены четыре серии опытов с концентрациями  $\text{RH}_2$ , остающимися постоянными в пределах серии: I— $1 \cdot 10^{-3}$ ; II— $0,5 \cdot 10^{-3}$ ; III— $0,25 \cdot 10^{-3}$ ; IV— $0,15 \cdot 10^{-3}$  М/50 мл.

Каждая серия состояла из 10 смесей, в которых содержание  $\text{AgNO}_3$  увеличивалось от смеси к смеси и характеризовалось следующими величинами  $\text{AgNO}_3:\text{RH}_2$ : 0,4; 0,6; 1,0; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8.

Величины оптической плотности нанесены против отношений  $\text{AgNO}_3:\text{RH}_2$ . Кривые оптической плотности (рис. 2) состоят из двух прямых, пересекающихся при отношении  $\text{AgNO}_3:\text{RH}_2=2:1$ .

Аналогичные результаты получены при изучении трех серий смесей с постоянным количеством  $\text{AgNO}_3$  и переменным  $\text{RH}_2$ .

Эти данные подтверждают результаты, полученные при работе по методу изомолярных серий, как в отношении состава образующегося соединения, так и в отношении отсутствия побочных продуктов реакции.

Установив характер взаимодействия между ионами серебра и рубановодородной кислотой в кислой среде, можно разработать методику определения серебра спектрофотометрическим методом. Это определение осуществлялось по методам калибровочной кривой и добавок.

Для построения калибровочной кривой в мерную колбу на 50 мл вводились различные количества  $\text{AgNO}_3$ , 2,5 мл (1 М)  $\text{HNO}_3$ , 4 мл раствора желатина (0,5%), 2 мл спиртового раствора  $\text{RH}_2$  (0,005 М). Смесь доводилась водой до метки, перемешивалась. Окрашенный раствор выливался в кювету с толщиной слоя 10 и 30 мм, измерялась величина оптической плотности.

Зависимость оптической плотности от концентрации показана на рис. 3. Результаты определения серебра методом калибровочной кривой в растворах с неизвестным рабочему содержанием последнего приведены в табл. 2.

При единичных определениях целесообразнее применять метод добавок. Этот метод требует соблюдения основного закона калориметрии.

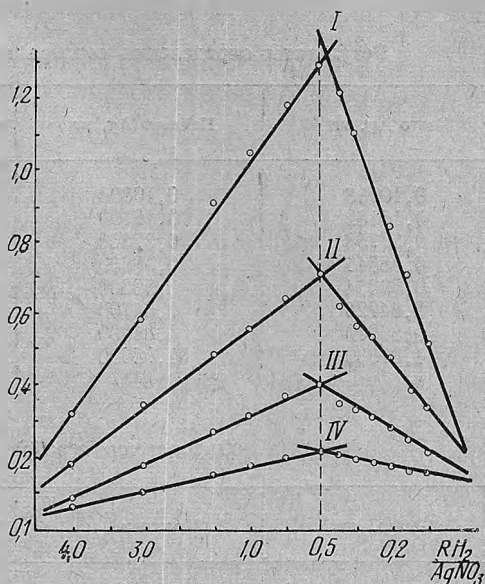


Рис. 1. Изменение оптической плотности в системе  $\text{AgNO}_3\text{—RH}_2\text{—H}_2\text{O}$  в кислой среде. Суммарная концентрация растворов: I —  $4,8 \cdot 10^{-4}$ ; II —  $2,4 \cdot 10^{-4}$ ; III —  $1,2 \cdot 10^{-4}$ ; IV —  $0,72 \cdot 10^{-4}$  М/л.

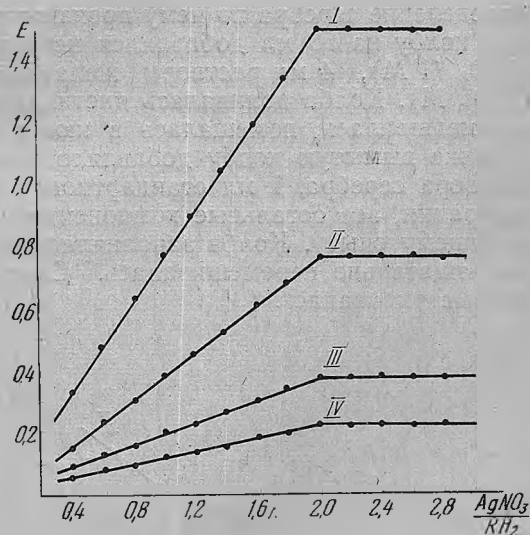


Рис. 2. Оптическая плотность смесей с постоянной концентрацией рубановодородной кислоты. Концентрация: I —  $1 \cdot 10^{-2}$ ; II —  $0,5 \cdot 10^{-2}$ ; III —  $0,25 \cdot 10^{-2}$ ; IV —  $0,15 \cdot 10^{-2}$  М/50мл.

Таблица 2

## Результаты определения серебра методом калибровочной кривой

| Взято Ag, мг | Найдено Ag, мг | Ошибка  |      |
|--------------|----------------|---------|------|
|              |                | мг      | %    |
| 0,10788      | 0,10800        | 0,00012 | 0,12 |
| 0,16182      | 0,16100        | 0,00082 | 0,54 |
| 0,37758      | 0,37800        | 0,00042 | 0,54 |
| 0,48546      | 0,48600        | 0,00054 | 0,12 |
| 0,59334      | 0,59300        | 0,00034 | 0,06 |
| 0,64728      | 0,64700        | 0,00028 | 0,05 |
| 0,80910      | 0,81000        | 0,00090 | 0,12 |
| 1,07880      | 1,08000        | 0,00120 | 0,13 |

Таблица 3

## Определение серебра методом добавок

| Взято, кг | Получено, мг | Ошибка  |      |
|-----------|--------------|---------|------|
|           |              | мг      | %    |
| 0,05394   | 0,05427      | 0,00034 | 0,64 |
| 0,21576   | 0,21674      | 0,00098 | 0,45 |
| 0,26970   | 0,27132      | 0,00162 | 0,6  |
| 0,53940   | 0,54059      | 0,00119 | 0,22 |
| 0,75516   | 0,75888      | 0,00372 | 0,49 |

Определение серебра по нему производится следующим образом: в мерную колбу на 50 мл добавлялся исследуемый раствор серебра, 2,5 мл  $\text{HNO}_3$  (1 M), 4 мл раствора желатина (0,5%), 2 мл раствора  $\text{RN}_2$  (0,005 M). Колба доливалась дистиллированной водой до метки, смесь перемешивалась, помещалась в кювету и фотометрировалась. Затем в ту же вымытую колбу добавлялось то же количество исследуемого раствора серебра, 1 мл стандартного раствора  $\text{AgNO}_3$  известной концентрации, все остальные компоненты смеси добавлялись подобно предыдущему опыту. Колба заполнялась до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивалась. Смесь наливалась в ту же кювету и фотометрировалась.

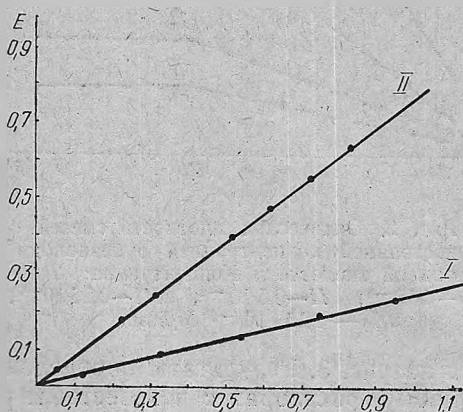


Рис. 3. Калибровочная кривая. Толщина слоя: I—10 мм; II—30 мм.

Расчет производился по формуле

$$m_x = m_{ст} \frac{E_x}{E_{x+ст} - E_x}$$

где  $E_x$  и  $E_{x+ст}$  — оптическая плотность исследуемого раствора и раствора, в который прибавлен стандартный раствор серебра;

$m_{ст}$  — количество прибавленного в колбу серебра, мг;

$m_x$  — количество серебра в 50 мл исследуемого раствора, мг.

Как видно из данных табл. 2—3, ошибка в определении серебра как методом добавок, так и методом калибровочной кривой не превышает 0,5—0,6%, что при определении малых количеств вещества можно считать вполне удовлетворительным.

### Выводы

1. При помощи метода светопоглощения изучена реакция образования рубеаната серебра в системе  $\text{AgNO}_3\text{—RN}_2\text{—H}_2\text{O}$  в кислой среде.

2. Доказано, что единственным продуктом образования в данной системе является рубеанат серебра нормального состава.

3. Разработаны спектрофотометрические методы определения серебра при помощи рубеановодородной кислоты методом калибровочной кривой и методом добавок.

### Литература

[1] С. А. Вознесенский. Внутриклеточные соединения и их значение для аналитической химии, 1938. [2] И. В. Тананаев, Х. Я. Левитман. ЖАХ, 4, 212 (1948). [3] И. В. Тананаев, Х. Я. Левитман. Сб. науч. тр. Белорусск. политехн. ин-та, 44, 7 (1954). [4] И. В. Тананаев, Л. М. Шапиро. ЖНХ, 2, 1424 (1957). [5] Х. Я. Левитман, Е. И. Руцкая, Н. И. Карпович. Сб. науч. работ Белорусск. политехн. ин-та, 87, 45 (1959). [6] Х. Я. Левитман, Е. В. Горская. Сб. работ Белорусск. политехн. ин-та, 67, 164 (1958). [7] Х. Я. Левитман, Л. С. Михалевич. ДАН БССР, 10, 94 (1966). [8] Х. Я. Левитман, Р. П. Дейч. Сб.: Химия и хим. техн. 7. Минск, 1967. [9] А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. М., 1955.