

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Cu^{+2} и Ag^+ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ АЗИДА СВИНЦА МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

В. П. ПИЧУГИНА, С. М. РЯБЫХ

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии
и лаборатории ХТТ)

При изучении разложения PbN_6 под действием тепла, света и ионизирующих излучений в ряде работ было выяснено, что при введении в кристаллическую решетку PbN_6 катионов Ag^+ и Cu^{+2} стабильность PbN_6 существенно изменяется [1, 2, 3]. Поскольку устойчивость PbN_6 с изменением концентрации меняется не линейно, а по сложному закону, точное знание количества Ag^+ или Cu^{+2} , вошедших в кристаллическую решетку PbN_6 , весьма желательно.

PbN_6 обычно готовится реакцией осаждения при сливании растворов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и NaN_3 . Для введения в кристаллическую решетку PbN_6 катионов Ag^+ или Cu^{+2} соответствующее количество AgNO_3 или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ добавлялось в исходный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. В упомянутых работах исследователи обычно ограничивались этими сведениями, считая, что из исходного раствора в PbN_6 соосаждаются все катионы Ag^+ или Cu^{+2} . Подобную точку зрения нельзя принять безоговорочно. Однако при попытках анализа указанных твердых растворов на содержание Cu^{+2} и Ag^+ исследователи столкнулись с серьезными экспериментальными трудностями. Имевшиеся в лаборатории ХТТ ТПИ попытки анализа этих систем химическими методами и методами эмиссионно-спектрального анализа пока не дали желаемых результатов. Другие способы анализа указанных систем также выглядят сложными [4—5].

В данной работе концентрация добавок Ag^+ и Cu^{+2} в PbN_6 была определена методом амальгамной полярографии с накоплением. Этот метод по сравнению с другими методами анализа отличается большой точностью, простотой и чувствительностью определения микроконцентраций.

Экспериментальная часть

Поскольку методом АПН можно анализировать лишь катионы, находящиеся в растворе, PbN_6 предварительно растворяли. В качестве растворителя использовали либо 1 N раствор HNO_3 , либо насыщенный раствор ацетата аммония. Растворяемая навеска обычно не превышала 50 мг. При анализе PbN_6 на содержание Cu^{+2} и Ag^+ большое значение имеет подбор фонового раствора. Для определения Cu в PbN_6 лучшим фоновым раствором является 0,25 M ацетат аммония + 0,1 M вин-

ная кислота, и для определения Ag^+ — $0,1 \text{ N HNO}_3 + 0,1 \text{ N KCNS}$. При проведении электролиза на стационарный ртутный электрод (катод) налагался потенциал, при котором не происходило выделения свинца, поэтому Pb^{+2} не влиял на точность определения.

Методика определения Cu^{+2} в PbN_6 сводится к следующему. К фоновому раствору ($V = 3 \text{ мл}$) делается добавка анализируемой пробы и проводится накопление в течение 3—5 мин при $\varphi = -0,4 \text{ в}$ относительно насыщенного каломельного электрода, раствор при этом перемешивается азотом. По окончании накопления подача N_2 через раствор прекращается и регистрируется ток анодного окисления при линейно-меняющемся потенциале. Концентрация Cu^{+2} определяется методом добавок; анализ на Ag^+ проводится аналогично, лишь применяется, как выше сказано, другой фоновый раствор и накопление проводится при $\varphi = -0,4 \text{ в}$ относительно насыщенного меркурсульфатного электрода.

(во избежание осаждения серебра ионами Cl^-). Полученные результаты приведены в табл. 1. Методика была отработана на синтетических смесях. Для каждого состава проводили не менее трех определений. Расхождение не превышало 5%.

Таблица 1

Состав	Вводились добавки с исходными растворами нитрата, %	Соосаждались добавки фактически, %
$\text{PbN}_6 + \text{Ag}^+$	0,5	0,5
	1,5	1,0
	5,0	2,2
	10,0	4,6
$\text{PbN}_6 + \text{Cu}^{+2}$	0,5	0,05
	1,5	0,17
	5,0	0,6
	10,0	1,1

Приведенные в табл. 1 результаты показывают, что при введении добавок Cu^{+2} и Ag^+ в PbN_6 концентрация фактически соосажденных примесных катионов значительно меньше, чем вводимая с исходными нитратами. Особенно велико расхождение в случае добавки Cu^{+2} . Повидимому, это объясняется избирательной растворимостью образующихся азидов в маточном растворе.

Анализ PbN_6 на содержание Cu^{+2} и Ag^+ проведен впервые. Поскольку истинная концентрация добавок Cu^{+2} и Ag^+ отличается от предполагаемой ранее, результаты по термической, фото-химической и радиационно-химической стабильности твердых растворов Cu^{+2} и Ag^+ в PbN_6 , полученные ранее, нуждаются в корреляции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Захаров, Г. Г. Савельев. Сб. «Химические реакции с участием твердых веществ», 1969, (в печати).
2. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, Г. Г. Савельев. Сб. «Химические реакции с участием твердых веществ», 1969, (в печати).
3. Ю. А. Захаров, С. М. Рябых, А. П. Лысых. Кинетика и катализ, **9**, 725, 1968.
4. Ю. И. Устенко, Г. В. Заморская. Завод. лабор. **30**, 270, 1964.
5. M. Cyganowska, U. Downagowicz. Chemia Analityczna., **11**, 55, 1966.