

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. Дарбинян, А. А. Арутюнян

О иодометрическом методе определения кадмия

В литературе описан ряд методов определения кадмия: электролитические, полярографические, серноокислый [1, 2], ферроцианидный и др. [3]. Для определения кадмия предложено много органических реактивов, как: бруцин [4], 8-оксихинолин [5], β-нафто-хинолин в присутствии иодистого калия [1], диантипирил-орто-оксихинолин-метан в присутствии бромистого калия [6], диэтил-дитиокарбамат натрия [7], диантипирил-метан [8], тиосемикарбазон-салицилальдегид [9], соль Рейнеке [10] и др. Указанные реактивы малодоступны, а методы анализа кропотливы и продолжительны. Недавно предложен иодометрический метод определения кадмия с предварительным осаждением кадмия антипирин-бромидным реактивом [11]. Метод кропотлив и требует малодоступного реактива.

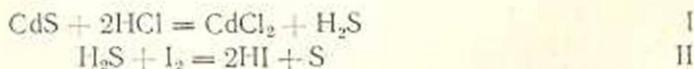
Одним из авторов настоящей статьи [12] был предложен перманганатометрический метод определения кадмия из сернистого кадмия.

В литературе имеется указание [13] о возможности иодометрического определения кадмия из сернистого кадмия. Для этого осажденный сероводородом сернистый кадмий, в присутствии соляной кислоты, обрабатывают избытком титрованного раствора иода, а избыток неореагировавшего иода титруют обратно гипосульфитом. Этот метод не нашел применения, так как полученные при этом результаты не надежны (занижены) [1, 13].

В своих исследованиях мы остановились на иодометрическом методе определения кадмия, задавшись целью выяснить причины ненадежности указанного метода и разработать более приемлемый вариант.

Заниженные результаты анализов при иодометрическом определении кадмия можно объяснить нижеследующим:

а) при обработке сернистого кадмия иодом в присутствии соляной кислоты:



заметная часть образовавшегося сероводорода (I) не успевает окисляться иодом (II) и улетучивается;

б) в зависимости от условий осаждения сероводородом, осадок сернистого кадмия легко переходит в коллоидное состояние, чем фильтрация осадка сильно затягивается или делается неполной;

в) в зависимости от условий осаждения, осадок сернистого кадмия часто не соответствует своей стехиометрической формуле — CdS .

Наши исследования показали, что для получения легкофильтруемого, неколлоидного, активного и стехиометрического состава осадка CdS требуется применение строго установленного определенного режима осаждения.

Осаждение требуемого сернистого кадмия нами осуществлялось двумя вариантами:

а) общепринятым сероводородным методом, в слабо кислой среде ($P_n \geq 0,4$) при $60-70^\circ$ и медленном, равномерном токе сероводорода;

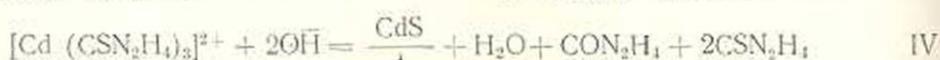
б) тиомочевинной в аммиачной (или щелочной) среде при небольшом избытке тиомочевинны и непродолжительном (3—5 мин.) кипячении. В обоих случаях получались легкофильтруемые активные, соответствующие стехиометрическому составу осадки сернистого кадмия (см. результаты анализов — таблицы 1 и 2).

Известно, что тиомочевина с многими ионами, как Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и др. образует растворимые или нерастворимые комплексные соединения. Некоторые из них применялись для аналитических целей [14].

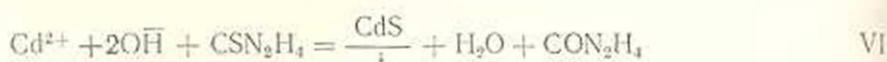
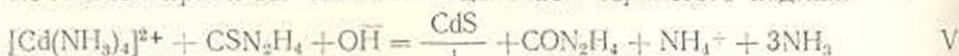
С ионом Cd^{2+} тиомочевина тоже образует комплексные соединения. В кислом растворе реакция протекает по уравнению III:



При подщелачивании раствора и кипячении растворенный в воде комплекс быстро разлагается с выделением осадка сульфида кадмия:

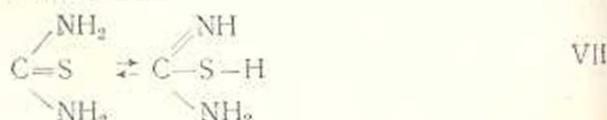


При кипячении в аммиачной или щелочной среде реакция с тиомочевинной протекает также с выделением сернистого кадмия:

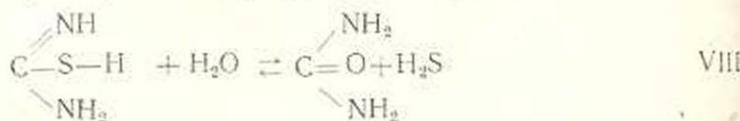


Механизм реакции осаждения сернистого кадмия тиомочевинной можно представить по нижеприведенной схеме:

тафтомерная форма тиомочевинны



в воде легко гидролизует на мочевины и сероводород:



При наличии в растворе ионов Cd^{2+} ион S^{2-} быстро связывается, образуя осадок сернистого кадмия, тем самым равновесие VIII смещается направо:



Таким образом, весь кадмий выпадает в осадок в виде сернистого кадмия. Последний после фильтрации и промывки титруют иодометрическим методом.

Как было уже указано, при иодометрическом определении кадмия (из сернистого кадмия в кислой среде) происходят некоторые потери сульфидной серы. Для предотвращения этих потерь мы пытались окисление сульфида кадмия иодом осуществить в водной суспензии сернистого кадмия без добавки соляной кислоты:



Протекание этой реакции вполне возможно, так как

$$\text{Pr CdS} = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-29}$$

а концентрация $\text{S}^{2-} = 6 \cdot 10^{-15}$.

Большая разница в нормальных окислительных потенциалах I_2 ($E_0 = +0,546$ и S^{2-} ($E_0 = -0,51$)) способствует быстрому окислению сульфидной серы CdS до элементарной серы:



Проведенные нами эксперименты показали, что окисление CdS (XI) протекает достаточно полно и иодометрическое определение кадмия из свежесажженного сернистого кадмия успешно можно осуществить в водной суспензии без добавки соляной кислоты. Этим полностью устраняется потеря сероводорода, благодаря чему метод делается одним из быстрых и точных.

Ход анализа

1 вариант—осаждение тиомочевинной. В широкогорлой колбе исследуемый раствор Cd^{2+} обрабатывают избытком аммиака (или подщелачивают едким натрием), нагревают, добавляют избыток насыщенного водного раствора тиомочевинной (5—15 мл) и кипятят 3—5 мин. Выпавший желтый осадок сернистого кадмия фильтруют и промывают водой (5—6 раз). Осадок вместе с фильтром переносят в колбу, где производилось осаждение, приливают определенный объем 0.1 N раст-

нора иода*, колбу закрывают пробкой для завершения реакции (XI), оставляют на 10—20 мин., лучше в темном месте, время от времени взбалтывая ее. После завершения реакции не реагировавший иод титруют обратно 0,1 N (или более разбавленным) раствором гипосульфита натрия, добавляя к концу титрования 0,5—1 мл раствора крахмала.

II вариант—осаждение сероводородом. В ширскогорлой колбе исследуемый раствор Cd^{2+} подкисляют соляной кислотой ($P_n \geq 0,4$), нагревают до 60—70° и в горячий раствор пропускают медленный ток сероводорода. Выпавший осадок на 3—5 мин. оставляют на горячей плитке, быстро фильтруют и 4—5 раз промывают водой. Далее осадок CdS обрабатывают по первому варианту.

Для выделения осадка взамен фильтрации успешно применялся метод центрифугирования. При этом отделение жидкости производилось всасыванием ее пипеткой с резиновой грушей. Осадок промывался водой (3—4 раза) и титровался нодометрически.

Таблица 1

Иодометрическое определение Cd^{2+} (осаждение CdS тиомочевинной)

Взято Cd^{2+} в мг	Получено Cd^{2+} в мг	О ш и б к а	
		абсолютная в мг	относительная в %/о %/о
1,47	1,44	—0,03	—2,04
1,47	1,43	—0,04	—2,72
16,90	17,00	+0,10	+0,59
16,90	16,82	—0,08	—0,47
22,60	22,80	+0,20	+0,88
22,48	22,68	+0,20	+0,89
22,48	22,40	+0,08	—0,36
22,48	22,54	+0,06	+0,27
33,72	33,77	+0,05	+0,15
67,44	67,52	+0,08	+0,08

Таблица 2

Иодометрическое определение Cd^{2+} (осаждение CdS сероводородом)

Взято Cd^{2+} в мг	Получено Cd^{2+} в мг	О ш и б к а	
		относительная в мг	абсолютная в %/о %/о
1,47	1,48	+0,01	+0,68
2,94	2,93	—0,01	—0,34
2,94	2,94	0,00	0,00
22,60	22,80	+0,20	+0,88
67,10	67,21	+0,11	+0,16

* При малом содержании кадмия (1 мг и меньше) целесообразно брать более разбавленный раствор иода (0,05—0,01 N).

Приведенные результаты показывают, что иодометрическое определение кадмия, как при осаждении CdS тиомочевниной, так и при осаждении сероводородом, вполне приемлемо.

По сравнению с сероводородным вариантом тиомочевниновый вариант имеет то преимущество, что здесь не требуется работать с ядовитым сероводородом, а осадок фильтруется гораздо быстрее. В обоих случаях ошибки анализа небольшие: относительные ошибки в очень разбавленных растворах Cd^{2+} даже не достигают $\pm 3\%$, что для таких концентраций вполне допустимо.

Дальнейшие исследования проведены с целью применения разработанного иодометрического метода для определения кадмия в кадмий-органических комплексах.

Обычно в органических соединениях определение кадмия проводится сернокислотным методом, после многократной обработки исследуемого вещества концентрированной серной кислотой и выпаривания избытка последней [1]. Метод слишком продолжительный (хронометраж 8—12 ч.) и кропотливый.

При применении иодометрического метода определения кадмия для кадмийсодержащих органических веществ продолжительность анализа сильно сокращается (хронометраж 1,5—2 ч.), а точность анализа вполне удовлетворительная (таблица 3).

Таблица 3

Содержание кадмия в навеске в (мг)	По анализу		Состав и название комплекса
	по стехиометрич. расчету	иодометрич. метод	
28,64	28,56	28,70	$Cd[CO(NH_2)_2]_2 Br_2$ Кадмий димочевина-бромид
33,82	33,29	34,07	$Cd[CO(NH_2)_2] Br_2$ Кадмий мономочевина-бромид
46,19	45,11	45,80	$Cd [CO (NH_2)_2] Cl_2$ Кадмий мономочевина-хлорид
26,11	26,04	25,30	$[Cd (C_5H_5N)_2]Br_2$ Кадмий дипиридин-бромид
31,98	31,42	30,58	$[Cd (C_2H_4 N_4)_2] Cl_2$ Кадмий дициандиамида-хлорид
21,43	21,36	21,54	$[Cd (C_5H_5N)_2] I_2$ Кадмий дипиридин-йодид

Ход анализа

Навеска 0,2—0,5 г исследуемого органического вещества растворяют в 200—250 мл воды, нагревают, прибавляют избыток аммиака, нагревают до кипения и прибавляют 5—15 мл насыщенного раствора тиомочевнины. Раствор кипятят 3—5 мин., при этом кадмий полностью выпадает в виде сернокислого кадмия. Осадок отфильтровывают и промывают водой (5—6 раз). Далее с осадком поступают так, как выше.

В таблице 3 приведены результаты анализов кадмия в некоторых органических кадмиевых комплексах. Указанные в таблице комплексы кадмия были синтезированы кандидатом химических наук С. Авакяном, причем из них три впервые (кадмий димочевина-бромид, кадмий мономочевина-бромид и кадмий дициан-диамид-хлорид).

В ы в о д ы

1. Разработан сульфидно-иодометрический метод определения кадмия, при этом осаждение сернистого кадмия проведено как тиомочевинной, так и сероводородом.

2. Метод применен для определения кадмия в ряде органических кадмиевых комплексов.

3. Относительные ошибки определения кадмия не превышают $\pm 2-3\%$.

Поступило 19 XI 1954

Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова

Մ. Վ. Դարբինյան, Ա. Ա. Հարությունյան

ԿԳԴՄԻՈՒՄԻ ՅՈՒՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԵԹՈՂԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Գրականություն մեզ հիշատակված է [13], որ կադմիումի որոշումը նրա սուլֆիդից հնարավոր է, եթե ադամթվային միջավայրում կադմիումի սուլֆիդը մշակում են յոդի ալկիցուկով և ալկիցուկ յոդը հեռ են ախարում նաարիումի հիպոսուլֆիդով: Ասված է, որ ստացված արդյունքները ստանդարտ են և անալիզը՝ անհուսալի:

Մենք նպատակ էինք դրել պարզել որոշման անհուսալի լինելու պատճառը և մշակել որոշման ալիլի ընդունելի մեթոդ:

Նախնական հետազոտությունները ցույց տվին, որ ցածր արդյունքներ ստանալու հիմնական պատճառը ադամթվի ազդեցությունն է լուծույթում: Ադամթվի փոխադրեցությունից անջատված ծծմբաջրածնի մի մասը չի հասցնում սեահցվել յոդի հեռ և ցնդում է: Ծծմբաջրածնի կորստից խուսափելու համար կադմիումի սուլֆիդի օքսիդացումը յոդով կատարում ենք ոչ թե ադամթվային, այլ չեղար միջավայրում, կադմիումի սուլֆիդի նստեցումը իրականացվել է ա) թույլ թվային միջավայրում ծծմբաջրածնով և բ) հիմնային միջավայրում (NH_4OH կամ NaOH) թեոսիդանյութով: Վերջին դեպքում թեոսիդանյութից նախ ստանում է ջրում լուծելի կոմպլեքս, որը ստացանելիս քայքայվում է, անջատելով գեղին նրստվածք՝ կադմիումի սուլֆիդ: Մեկ կամ մյուս եղանակով ստացված կադմիումի սուլֆիդը ջրային սուսպենզիայում մշակում ենք $0,1 \text{ N } \text{I}_2$ -ի լուծույթի ալկիցուկով և ալկիցուկ յոդը հեռ ենք ախարում $0,1 \text{ N } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ի

լուծույթով: Ստացված արդյունքները միանգամայն բավարար են (տես աղյուսակներ 1 և 2):

Հստակում քննութան են անցում թեոմիդանյութի և Cd^{2+} միջև տեղի ունեցող սակցիաները, առաջացած կամպլեքսների տարրայուծվելը և կազմիումի սուլֆիդի առաջացման քիմիզմը (տես 3—10 նախաարումները):

Կատարված աշխատանքի հիման վրա հանդեպ ենք հետևյալ եզրակացություններին՝

1. Մշակված է կազմիումի որոշման սուլֆիդ-յուզումեարիկ մեթոդ, ընդ որում կազմիումի սուլֆիդի նստեցումը կատարված է ա) թեոմիդանյութով և բ) ծծմբաջրածնով:

2. Մեթոդը կիրառված է կազմիում պարունակող օրգանական կամ անօրգանական մեջ կազմիումը որոշելու համար: Անալիզի արդյունքները ստացվել են միանգամայն բավարար (տես աղյուսակ 3):

3. Սուլֆիդ-յուզումեարիկ մեթոդով կազմիումի որոշման հարաբերական սխալը $2-3\%$ -ից ավելի չէ:

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллебранд В. Ф. и Лундберг Г. Э. Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ (1937).
2. Быков И. Е. и Стрельберг А. Г. Зав. лаб., XVII, 3, 279 и 8, 921 (1951).
Ляшков Ю. С. Зав. лаб., XVII, 8, 909 (1951);
Долженко Т. С. и Зданович Н. Д. Зав. лаб., XVII, 8, 931 (1951) и др.
3. Реф Ж. Х. 7089 и 9115 (1953);
Реф Ж. Х. № 6, 20357, стр. 234 (1954).
4. Никитин Е. И. Зав. лаб. № 4, 409 (1938).
Meurici, Z. Anal. Chem. 71, 247 (1927) и др.
5. Берг Р. Применение 8-оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ (1937).
6. Кумов В. И. Ж. аналит. хим., VII, 5, 301 (1952).
7. Черников Ю. А. и Добкина Б. М. Зав. лаб. XV, 906 (1949); *Ortioc M. C.* 1, 1260 (1950).
8. Живописцев В. П. Зав. лаб., XVI, 1186 (1950); *Реф Ж. Х.* 7, 22153, стр. 205 (1954).
9. Химия и хим. промышленность, 12, 43 (1952).
10. Ардина А. С. Зав. лаб., VIII, 105 (1939); С. II, 822 (1937).
11. Кумов В. И. Ж. Анал. хим., IX, 4, 229 (1954).
12. Дарбинян М. В. «Научные труды» Ереванского гос. унив., том XXII, стр. 329—333 (1943).
13. Smellins. Handbuch d. Anorg. Ch. 33, Cd, 64 (1925); С. I, 310 (1916).
Кольтгоф М. Объемный анализ, т. II, стр. 397 (1932).
14. Чугаев Л. А. Z. Allg. Anorg. Ch. 167, 35 (1918);
Зайчиков Л. Б. Зав. лаб., XV, 9, 1025 (1949);
Яцимирский К. Б. и Асташева А. А. Ж. Анал. хим., VII, 1, 43 (1952).
Пилипенко А. Г. и Лисецкая Г. С. Укр. хим. журн., XIX, 1, 81 и 87 (1953); а также С. II, 1871 (1927); С. I, 1392 (1928); С. I, 2451 (1929); С. I, 773 (1929); С. II, 2344 (1929); С. I, 3451 (1935); С. II, 3413 (1935); С. II, 3262 (1936); С. II, 2113 и 2114 (1936); С. II, 822 (1937); С. I, 3422 (1939); С. I, 4508 (1939); С. I, 158 (1940) и др.