

А. Г. Канкарян и Р. Г. Мелоян

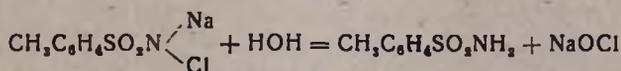
Количественное определение кадмия прямым оксидиметрическим титрованием сульфид-иона

Существует ряд методов количественного определения кадмия. Многие из них не воспроизводимы, кропотливы и продолжительны в исполнении или же связаны с использованием малодоступных реактивов.

Одним из методов количественного определения кадмия является йодометрический метод [1], при котором кадмий осаждают сероводородом, затем к промытому осадку сульфида кадмия добавляют избыток титрованного раствора йода и соляную кислоту и по истечении некоторого времени избыток йода оттитровывают. Этот метод, по мнению Дарбиняна и Арутюнян [2], связан как с потерей сероводорода, так и с получением осадка не стехиометрического состава. Вместе с тем осадок легко переходит в коллоидальное состояние, что сильно затягивает процесс его фильтрования и является причиной потерь. В связи с этим указанные авторы задались целью разработать более совершенный вариант йодометрического определения кадмия [2]. Они осаждают кадмий тиомочевинной в аммиачной среде или же сероводородом при 60—70° и pH > 0,4, затем на промытый осадок добавляют раствор йода и по истечении некоторого времени оттитровывают избыток йода.

Мы поставили перед собой задачу разработать объемный метод количественного определения кадмия прямым оксидиметрическим титрованием сульфид-иона, для чего были испробованы хлорамин* и бромат калия.

Натриевая соль *n*-толуолсульфонхлорамида (хлорамин) хорошо растворяется в воде, подвергаясь гидролизу [4]:



Из приведенного уравнения следует, что окислительный потенциал хлорамина определяется потенциалом ClO⁻-иона. Известно, что E₀ системы ClO⁻ + H₂O + 2C ⇌ Cl⁻ + 2OH⁻ равен +0,9 в. В кислой среде окислительный потенциал хлорамина еще выше, ибо потенциал

* Хлорамин в качестве окислителя был применен для некоторых качественных реакций при качественном определении ряда органических соединений, а также олова, сурьмы и железа [3].

системы $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{C} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ зависит от pH среды; E_0 хлорамина в кислой среде равен 1,52 в*.

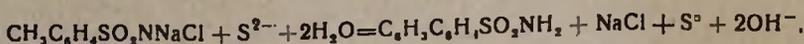
В растворе, насыщенном сернистым кадмием, концентрация сульфид-иона равна:

$$[\text{S}^{2-}] = \sqrt{\pi P_{\text{CdS}}} = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-29}} = 6 \cdot 10^{-15} \text{ г-ион/л.}$$

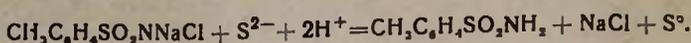
Следовательно, потенциал пары S^0/S^{2-} равен:

$$E_{\text{S}^0/\text{S}^{2-}} = -0,51 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{6 \cdot 10^{-15}} = -0,09 \text{ в.}$$

Хлорамин в нейтральной среде реагирует с сульфид-ионом по уравнению:



а в кислой среде—по уравнению:



Константы равновесий вышеприведенных реакций соответственно равны:

а) в нейтральной среде: $\lg k = \frac{(0,9 - / - 0,09)2}{0,059} \approx 34$, откуда $k = 10^{34}$,

б) в кислой среде: $\lg k = \frac{(1,52 - / - 0,09)2}{0,059} \approx 55$, откуда $k = 10^{55}$.

Приведенные расчеты показывают, что под действием хлорамина равновесие $\text{CdS} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$ как в кислой, так и в нейтральной среде должно быстро смещаться вправо. Тем самым количественное определение кадмия в присутствии подходящего индикатора делается вполне возможным.

В качестве индикатора был применен J^- -ион (в присутствии крахмала). Применение последнего для указанной цели основано на том, что потенциал пары $\text{J}_2/2\text{J}^-$ гораздо выше потенциала S^{2-}/S^0 пары и значительно ниже потенциала хлорамина. Следовательно, при одновременном присутствии в растворе S^{2-} - и J^- -ионов под действием хлорамина должны сперва окисляться S^{2-} -ионы и только по окончании этой реакции начинается окисление J^- -иона, что констатируется окрашиванием крахмала в синий цвет.

Ход определения. Осаждение CdS было произведено в аммиачной среде тиомочевинной по известной прописи [2]. После тщательного

* Факт совпадения окислительного потенциала хлорамина в нейтральной среде с потенциалом системы $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{C} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$, а в кислой среде с потенциалом системы $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{C} \rightleftharpoons \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ (1,50 в) дал Афанасьеву [4] основание утверждать, что при гидролизе хлорамина образуется NaClO , а в кислой среде HClO .

промывания горячей всдой осадок* был переведен (вместе с фильтровальной бумагой) в колбу, где было произведено осаждение. Затем по добавлении около 20 мл воды, 2 г КУ и 2 мл крахмального клейстера исследуемый раствор, содержащий суспензию сульфида кадмия, был оттитрован раствором хлорамина** до появления устойчивого синего окрашивания.

Результаты опытов, представленные в таблице 1, показывают возможность количественного определения кадмия раствором хлорамина прямым титрованием S^{2-} -ионов в нейтральной среде.

Таблица 1

Cd ²⁺ в мг		О ш и б к а	
взято	получено	абсолютная в мг	относительная в %
84,3	84,3	+0,6	+0,7
84,3	83,9	-0,4	-0,47
84,3	84,0	-0,3	-0,35
84,3	84,0	-0,3	-0,35

Титрование сульфида кадмия (S^{2-} -иона) хлорамином проводилось и в кислой среде (созданной не для получения сероводорода, а для повышения окислительного потенциала хлорамина), поэтому окисление сульфид-ионов было осуществлено в уксуснокислой среде. В этом случае реакция протекает значительно быстрее. Полученные результаты приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Cd ²⁺ в мг		О ш и б к а	
взято	получено	абсолютная в мг	относительная в %
83,4	84,0	-0,3	-0,35
83,4	84,1	-0,2	-0,25
83,4	84,1	-0,2	-0,25

Разработанный нами метод в сравнении с йодометрическим [2] имеет то преимущество, что в нашем случае S^{2-} -ионы определяются прямым титрованием с применением сильного окислителя. Вследствие этого реакция протекает быстрее, кроме того, при йодометрическом методе есть возможность потери йода, что требует некоторых мер предосторожности.

* Промывание осадка заканчивалось тогда, когда от одной капли раствора йода фильтрат окрашивался характерным цветом йода.

** Нормальность раствора хлорамина была установлена йодометрическим методом.

Положительные результаты количественного определения кадмия путем окисления S^{2-} -ионов хлорамином позволяют полагать, что с применением того же окислителя можно количественно определить и другие металлы с предварительным осаждением их в виде сульфидов.

Опыты количественного определения кадмия окислением S^{2-} -ионов броматом калия в кислой среде* дали отрицательные результаты. Это объясняется тем, что бромат калия окисляет S^{2-} -ионы до элементарной серы и далее, и в зависимости от pH среды этот процесс идет в различной мере.

В ы в о д

Хлорамином как в кислой, так и в нейтральной средах энергично ведет окисление сульфид-иона. На основании этого разработан метод количественного определения кадмия прямым титрованием S^{2-} -ионов раствором хлорамина. В качестве индикатора применен йод-крахмал.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 8 IV 1959

Ա. Գ. Կանկայան, Ռ. Գ. Մելոյան

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՍՈՒԼՖԻԴ-ԻՈՆՆԻ ՕՔՍԻԴԻՄԵՏՐԻԿ ՈՒՂՂԱԿԻ ՏԻՏՐՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Կադմիումի քանակական որոշման մեթոդներից մեկի համաձայն իոնները վերածվում են CdS -ի, ապա վերջինիս սուսպենզիայի վրա ավելացնում տեսականորեն պահանջվածից ավելի լողի լուծույթ, որից հետո լողի ավելցուկը հետ են տիրում [1, 2, 3]:

Մեր նպատակն է եղել մշակել կադմիումի քանակական որոշման այնպիսի եղանակ, որը հիմնված լինի S^{2-} -իոնների օքսիդիմետրիկ ուղղակի տիրուման վրա:

Որպես օքսիդիչ փորձարկել ենք քլորամինը ($CH_3C_6H_4SO_2 N \cdot NaCl$), իսկ որպես ինդիկատոր՝ J^- -իոնը (օսլայի շոհի ներկայութեամբ): Քլորամինի օքսիդացնող պոտենցիալը թթվային միջավայրում հավասար է 1, 52, իսկ չեզոք միջավայրում՝ 0,9 վոլտի: Բերված տվյալներն ասում են այն մասին, որ նա հեշտութեամբ օքսիդացնում է ինչպես S^{2-} , այնպես էլ J^- -իոնները, ընդ որում, նշված միջավայրերում նախ կօքսիդանան S^{2-} -իոնները և $CdS \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-}$ հավասարակշռությունը լիովին դեպի աջ տեղաշարժվելուց հետո միայն կսկսվի J^- -իոնների օքսիդացումը:

* Окислительный потенциал $KBrO_3$ зависит от pH среды; в нейтральной среде он равен 0,6 в.

Կատարված փորձերը ցույց տվեցին, որ CdS-ը, որն ամոնիակային միջավայրում նստեցված է թիոմիդանյութով և խնամքով լվանալուց հետո քլորամինով վերածված է սուսպենզիայի, ինչպես թթվային, այնպես էլ չեզոք միջավայրում օքսիդիմետրիկ, ուղղակի եղանակով հնարավոր է քանակապես տեսրել (օքսիդացնել S^{2-} -իոները):

Դրված նպատակի իրականացման համար կալիումի բրոմատի կիրառման փորձերը բացասական արդյունք տվեցին:

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гилленбранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу. ГИТИХЛ, Москва, 1957; *Gmelins. Handbuch d. Anorg. Chem.* **33**, 64 (1925).
2. М. В. Дарбинян, А. А. Арутюнян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ **9**, 23 (1955).
3. Б. Н. Афанасьев, А. В. Уральская, Зав. лаб. **15**, 4, 407; **15**, 10, 1177; Б. Н. Афанасьев, там же **15**, 11, 1271 (1949); **16**, 8, 1011 (1950); А. С. Комаровский, В. Ф. Филиanova, И. М. Коренман, ЖПХ **6**, 742 (1932); О. А. Tomicek, В. Sucharda, Collec. Czechosl. Chem о comm. **4**, 285 (1932).
4. Б. Н. Афанасьев, ЖФХ **22**, 499 (1948).