

С. И. СИНЯКОВА

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИЯ И КАДМИЯ

(Представлено академиком В. И. Вернадским 30 V 1940)

Для изучения рассеяния и миграции индия и кадмия в органогенных телах и других природных объектах представляет интерес применить полярографический метод анализа, преимущества которого заключаются в объективной регистрации и большой чувствительности.

Индий восстанавливается на капельном ртутном катоде в нейтральной или слабокислой среде при потенциале полуволны, равном $-0,63$ В (1).

Подробно изучил потенциалы восстановления индия S. Takagi (2), указавший также на возможность полярографического определения индия в металлическом цинке и галлии.

Ряд измерений, проведенных мною с растворами треххлористого индия различной концентрации в $0,1$ N KCl, HCl, показал, что получаются вполне воспроизводимые кривые с потенциалом полуволны $-0,63$ В*. Для растворов индия с меняющейся концентрацией в пределах одной декады ($5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$ N) получается практически линейная зависимость между концентрацией и высотой волны. В этих условиях возможно количественное определение до $0,001$ мг индия в мл. В малых объемах ($0,1$ — $0,2$ мл) чувствительность определения может быть повышена. Индий дает также хорошо выраженную волну восстановления при применении в качестве электролитов NaCl, LiNO₃, CH₃COONH₄ и др. В 1 N растворе CH₃COONH₄ потенциал полуволны для индия равен $-0,70$ В. При прибавлении к раствору CH₃COONH₄ тартрата калия и натрия ($0,1$ M) получена такая же кривая. В растворе одного тартрата $0,25$ M In⁺⁺⁺ дает сильно погашенную волну с потенциалом полуволны, равным $-0,68$ В.

Содержание в растворе Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Pb⁺⁺ в незначительных концентрациях не влияет на определение индия; соли цинка могут присутствовать в любой концентрации, так как их растворы служат фоном для солей индия. Это было проверено на растворах солянокислого и сернокислого цинка. Кадмий, как показали С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева(3), также хорошо восстанавливается в растворе сернокислого цинка. Это позволяет определять индий и кадмий в сфалеритах, в металлическом цинке непосредственно после растворения навески в кислотах.

В присутствии кадмия определить индий в нейтральной или слабокислой среде невозможно, так как их потенциалы восстановления совпадают.

Попытка раздвинуть их потенциалы восстановления путем перевода в комплексы с тартратом K и Na или с KCN не привела к положительному результату. В растворе тартрата K и Na потенциалы выделения индия и кадмия также совпадают. В KCN кадмий восстанавливается, но при этом чувствительность определения сильно понижается ввиду получения

* Все приведенные значения потенциалов отнесены к 1 N каломельному электроду.

погашенной волны. В живом веществе суши по схеме, данной А. П. Виноградовым⁽⁴⁾, содержание индия и кадмия предполагают равным 10^{-6} — 10^{-7} атомных процентов. В других природных телах содержание кадмия может превышать во много раз содержание индия, что потребует отделения этих элементов друг от друга. Однако для отдельных случаев, где содержания индия и кадмия не слишком разнятся между собой, я рекомендую метод полярографического анализа без предварительного их разделения. Для этого можно использовать способность кадмия давать комплексное соединение с аммиаком; индий же, как известно, выпадает в аммиачном растворе в виде гидрата. Комбинация двух измерений: суммарного для индия и кадмия в KCl и одного кадмия в NH_4OH , позволяет вычислить содержание кадмия и индия. Проведенные мною опыты показали, что кадмий дает одинаковую высоту волны для равных концентраций в $0,1 N$ KCl и в $1 N$ NH_4OH . Между длиной волны и концентрацией кадмия в $1 N$ NH_4OH также соблюдается линейная зависимость.

Кадмий из аммиачного раствора осаждается при более отрицательном потенциале⁽⁵⁾. R. Kraus и J. V. A. Novák⁽⁶⁾ определяли кадмий в цинковых обманках в $2 N$ растворе NH_3 , NH_4Cl . В этих условиях кадмий восстанавливается при $-0,80 V$ от $1 N$ каломельного нуля, что соответствует около $-0,7 V$ для наблюдаемого потенциала осаждения.

Я проводила измерение кадмия в $1 N$ NH_4OH , $0,02 N$ по NH_4Cl с прибавлением 1% агар-агара и кристаллика Na_2SO_3 и после продувания через раствор водорода в течение 15—20 мин. В этих условиях потенциал полуволны для Cd^{2+} равен $-0,82 V$. При содержании в исследуемом растворе кроме индия еще железа и свинца в значительном количестве выпадающие в осадок гидраты могут абсорбировать некоторую часть кадмия. По данным R. Kraus и J. V. A. Novák⁽⁶⁾ при постоянной концентрации в растворе Fe, Zn, Cu и различном содержании кадмия, варьирующем от 10^{-4} до $10^{-3} N$, процент абсорбции кадмия остается постоянным, независимо от его концентрации, и приблизительно равным 10%. Чтобы не вводить эту поправку, я поступала следующим образом: после измерения аммиачного раствора кадмия я прибавляла стандартный раствор CdCl_2 в таком количестве, чтобы получить приблизительно удвоенную волну, и вычислялось содержание кадмия. Содержание индия определялось по разности высот волн, полученных для одного и того же количества раствора, измеренного в KCl и NH_4OH . Метод такого раздельного определения индия и кадмия приложим только для тех случаев, когда отношение количественного содержания $\text{Cd} : \text{In}$ не больше 5.

Это положение собственно является общим в полярографическом анализе и для других случаев подобного метода измерений содержания двух элементов, из которых один определяется непосредственно, а другой по разности. Метод был проверен на анализе сфалеритов с различным содержанием индия и кадмия*. Навеска сфалерита в $0,2$ — $0,5$ г обрабатывалась, как обычно, HCl и HNO_3 или H_2SO_4 . После удаления избытка кислоты остаток смачивался несколькими каплями HCl и переводился в раствор определенного объема. Часть раствора бралась для полярографического определения в $0,1 N$ KCl, HCl. Такая же часть раствора измерялась в $1 N$ NH_4OH , $0,02 N$ по NH_4Cl , содержащего 1—2 капли 1%-ного агар-агара и кристаллик Na_2SO_3 .

Полученные результаты приведены в таблице и в полярограммах 80, 82 и 100**.

* Образцы сфалеритов были мне любезно предоставлены Н. М. Прокопенко.

** Здесь приведена только незначительная часть имеющихся полярограмм. Весь материал будет напечатан в Трудах Биогеохимической лаборатории Академии Наук СССР.

Как видно из таблицы, в тех случаях, когда отношение содержания $Cd : In > 5$, метод прямого полярографического определения индия невозможен. Здесь необходимо предварительное отделение индия от всего кадмия или, по крайней мере, от значительной его части.

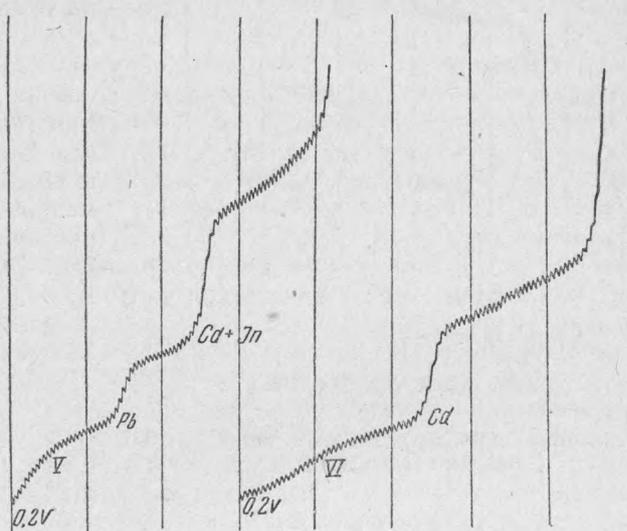
Я проверила метод отделения индия от кадмия при помощи извлечения эфиrom. По данным I. Wada и R. Ischii (7) при извлечении бромистого индия эфиrom из 4,5 *N* раствора бромистоводородной кислоты индий извлекается количественно даже при содержании кадмия, в 250 раз превышающем количество индия. При этом отделяется также значительная часть Fe^{+++} и вся медь.

Я провела ряд опытов по извлечению индия в малых количествах порядка 0,02—0,2 мг как в отсутствие, так и в присутствии кадмия в условиях, указанных авторами, и убедилась, что извлечение индия эфиrom не идет количественно. При этом теряется в среднем около 30% индия в отсутствие кадмия, а при содержании кадмия, превышающем содержание индия в 20 раз, потеря индия еще увеличивается. Кроме того необходимо Fe^{+++} , которое в значительном количестве извлекается эфиrom вместе с индием, при полярографическом измерении восстановить до Fe^{++} . Все эти операции весьма усложняют определение индия. Поэтому мы продолжаем исследования по линии нахождения наиболее простого способа отделения индия от кадмия.

Результаты анализов сфалеритов (в %)

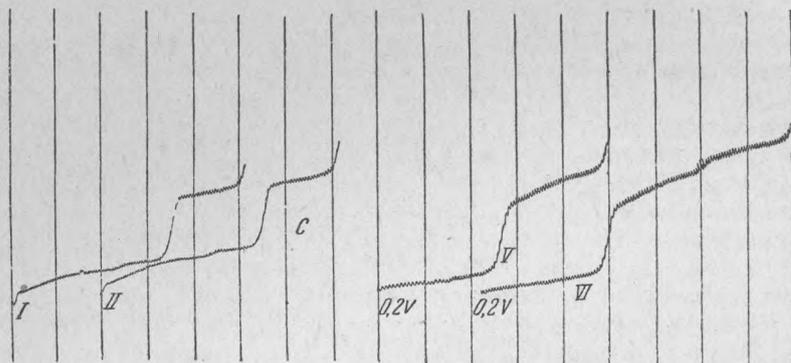
Место взятия сфалерита	Полярографический метод		Спектроскопич. метод *	Химический метод *
	In	Cd	In	In
Киргизия				
Актюз; штольня № 1 (1—7)	0,083	0,125	0,08	0,08
Актюз; штольня № 2 (1—8)	0,06	0,121	—	—
Средняя Азия	0,026	0,133	—	—
	0,027	0,140	—	—
Сев. Киргизия				
Буурду (А-285)	**	0,156	0,01	—
Таджикистан				
Дарбаза (А-110)	**	0,703	0,01	—
Кан-Сай (А-87)	**	0,688	<0,001	—

* Цифры взяты из работы С. А. Боровика, Н. И. Влодавца и Н. М. Прокопенко «Индий».
** Отношение содержания $Cd : In > 5$.



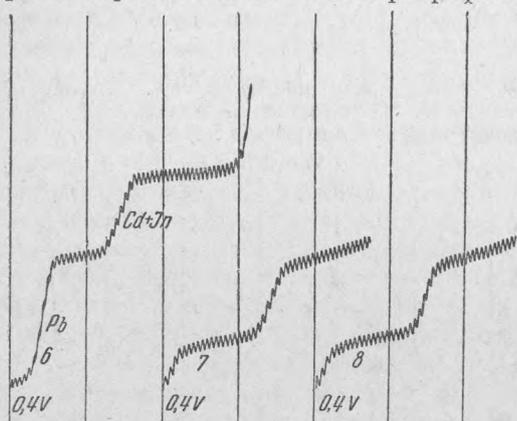
Фиг. 1. Сфалерит из Средней Азии (№ 80; $S = \frac{1}{10}$). Кривая V в 0,1 *N* KCl, HCl; кривая VI в 1 *N* NH₄OH.

Наряду с индием и кадмием в сфалеритах можно также определить свинец полярографическим методом непосредственно после растворе-



Фиг. 2. Сфалерит из Киргизии (№ 82; $S = \frac{1}{50}$). Кривые I и II в 0,1 N KCl, HCl; кривые V и VI в 1 N NH₄OH.

ния навески в кислотах (см. полярограммы 80, 82 и 100). Все измерения производились с полярографом фирмы Неедлий (Прага) и с гальванометром той же фирмы с чувствительностью $3 \cdot 10^{-9}$ А/мм. Аккумулятор 4 V.



Фиг. 3. Сфалерит Актюз; штольня № 2 (№ 100; $S = \frac{1}{40}$). Кривая 6 в 0,1 N KCl, HCl; кривые 7, 8, в 1 N NH₄OH; $S = \frac{1}{20}$.

Выводы: 1) Полярографическое определение кадмия удобнее производить в 1 N аммиачном растворе, 0,02 N по хлористому аммонiu в присутствии капли 1%-ного агар-агара и кристаллика Na₂SO₃. 2) Полярографическое определение индия в отсутствие кадмия возможно производить в 0,1 N растворах KCl, NaCl, LiNO₃, ZnCl₂, CH₃COONH₄ с точностью до $\pm 2\%$. Минимальная определяемая концентрация 0,001 мг In в 1 мл раствора.

Биогеохимическая лаборатория
Академии Наук СССР

Поступило
25 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Гейровский, Полярографический метод. Теория и практическое применение (1937). ² Seisi Takagi, Journ. Chem. Soc. (London), p. 301 (1928). ³ С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева, Заводская лаборатория, № 5, 545 (1938). ⁴ А. П. Виноградов, Тр. Биогеохим. лабор. Академии Наук, III, стр. 16. ⁵ M. Dobryszuski, Collection of Czechoslov. Chem. Commun., 2, 134 (1930). ⁶ R. Krausa, J. V. A. Novák, Collect. of Czechoslov. Chem. Commun., 10, 534 (1938). ⁷ Wada, Isaburo a. Raizo Ischii, Sc. Pap., I. P. C. R., 34, № 802, 787 (1938).