ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 148 1967

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УЛЬТРАМИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ИНДИЯ И КАДМИЯ В НЕВОДНОЙ СМЕСИ $SiCl_4$ (6,3 мол.%) н — C_3H_7OH МЕТОДОМ АМАЛЬГАМНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ С НАКОПЛЕНИЕМ

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ранее [1] нами показано, что четыреххлористый кремний высокой чистоты в смеси с н-пропиловым спиртом образует систему с максимумом электропроводности $12{,}86 \cdot 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 6,3 *мол.* % $SiCl_4$. Такое значение электропроводности вполне удовлетворяет требованиям, предъявляемым к полярографическому анализу. Показано также, что склонность к гидролизу четыреххлористого кремния в этой системе при максимуме электропроводности резко падает. Так, например, при хранении смеси $SiCl_4$ (6,5 мол.%) — н-C_3H_7OH в течение нескольких дней помутнения раствора и изменение его электропроводности не наблюдалось. Проведенные нами исследования [2] по изучению поведения ультрамикроконцентраций сурьмы, висмута и олова в системе $SiCl_4$ (6,3 мол %) — н-C_3H_7OH показали, что данная система пригодна для ускоренного определения $10^{-6} \div 10^{-7}$ % примесей в $SiCl_4$ высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением. При этом продолжительность такого анализа меньше, чем, например, химико-спектрального [3]. Настоящая работа посвящена сравнительному изучению поведения ультрамикроконцентраций индия и кадмия в неводной смеси $SiCl_4$ (6,3 мол.%) н-C_3H_7OH и в водных растворах, а также выяснению возможности определения индия и кадмия в неводной смеси и максимальной чувствительности, которая может быть при этом достигнута. Измерения проводились на полярографе с самописцем фирмы «Орион», Венгрия. Анодом служила ртуть на дне электролизера при исследованиях в неводной смеси 6,3 мол. % $SiCl_4$—н-C_3H_7OH и насыщенный каломельный электрод при исследованиях в водных растворах. Катодом служила висячая ртутная капля, полученная электролизом насыщенного раствора азотнокислой ртути (1+) на платиновом контакте (впаянном в стеклянную трубку) током 30 ма в течение 1 минуты. Радиус ртутной капли при этом равен 0,05 см. В работе использовался электролизер обычной конструкции [13], в дно которого был впаян платиновый контакт. Для приготовления исходных растворов использовались соли $Zn(NO_3)_3$ и $CdCl_2$ квалификации «чда». Растворы индия и кадмия готовились на н-пропиловом спирте (0,01 М растворы). Исследования проводились с использованием растворов в концентрациях $10^{-4} \div 10^{-6}$ М. Эти растворы готовились путем последовательного разбавления исходных 0,01 М растворов. Четыреххлористый кремний и н-пропиловый спирт использовались «особые чистые». Дополнительное обезвоживание н-C_3H_7OH не проводилось [2].

В связи с близостью потенциала разряда водорода в неводной смеси $SiCl_4$ (6,3 мол.%)—н-C_3H_7OH с потенциалом растворения индия и кадмия (—0,53; —0,50; —0,62 *в*) и в связи с этим большого значения остаточного тока, определение индия и кадмия оказалось затруднительным. Однако при частичной нейтрализации фона пиридином (0,5 мл C_5H_5N на 5 мл неводной смеси) потенциал разряда водорода сдвигается от —0,53 до —0,85 *в*, что делает возможным количественные определения таких электроотрицательных элементов, как индий и кадмий. Ранее [2] нами высказывалось предположение, что при смешении четыреххлористого кремния с н-пропиловым спиртом при комнатной температуре протекает следующая реакция:

$$SiCl_4 + \text{н-}C_3H_7OH \rightleftarrows [SiCl_m (C_3H_7OH)_n]^{(4-m)+} + (4-m)Cl^-$$

Однако из литературы известно [6], что может иметь место также реакция этерификации четыреххлористого кремния с н-пропиловым спиртом:

$$SiCl_4 + 4\text{н} = C_3H_7OH \rightleftarrows Si(OC_3H_7)_4 + 4HCl.$$

При комнатной температуре эта реакция протекает очень медленно. Но при смешении $SiCl_4$ и н-C_3H_7OH происходит разогревание смеси и в ней может образоваться заметное количество соляной кислоты в результате ускорения этой реакции при повышенной температуре. Образующийся хлористый водород повышает кислотность раствора. При добавлении пиридина растворенный хлористый водород связывается последним, отчего кислотность раствора понижается и потенциал разряда водорода сдвигается в более отрицательную сторону. Смесь жидкостей готовилась следующим образом: 0,5 мл $SiCl_4$ смешивали с 4,5 мл н-C_3H_7OH (при этом реакционная масса частично разогревалась). После охлаждения к этой смеси по каплям, при перемешивании прибавляли 0,5 мл C_5H_5N, предварительно тщательно обезвоженного. Приготовленный спиртовый раствор $SiCl_4$ может храниться длительное время без разложения.

Кислород, как и ранее, удалялся из неводной смеси путем пропускания через нее струи азота в течение 1 часа. Азот предварительно очищался от следов влаги и кислорода путем пропускания его через нагретую до 180° трубку, заполненную медными стружками, а также через раствор пирогаллола и раствор н-пропилового спирта (для насыщения азота парами спирта). После снятия каждой полярограммы проводилось дополнительное растворение металла из капли при перемешивании в течение 2 мин. при потенциалах, ниже потенциалов растворения соответствующих металлов. Все значения потенциалов на рисунках и тексте даны относительно ртути на дне электролизера при исследованиях в неводной смеси и относительно нас. кал. электрода при исследованиях в водных растворах.

В таблице 1 приводятся характеристики этих зубцов: ширина и эффективная ширина полузубцов индия и кадмия. Эффективная ширина полузубцов рассчитывалась по формуле [9]

$$\frac{q}{I} = \frac{S_{эф.}}{W},$$

где q — площадь под зубцом, в кулонах; *I* — глубина этого зубца, в амперах; ω — скорость изменения потенциала, в/сек.

Данные «*I*—с» показывают, что имеет место прямая пропорциональная зависимость между глубиной анодного зубца (*I*) и концентрацией ионов металла в растворе.

Максимальная чувствительность определения индия и кадмия в неводном растворителе (если за минимальную глубину зубца, после кото-

рой возможны количественные определения, принять 5 мм шкалы прибора при данной чувствительности) соответственно равна $3 \cdot 10^{-7}$ мол/л и $1 \cdot 10^{-7}$ мол/л, что в пересчете на чистый $SiCl_4$, учитывая его содержание в смеси (6,3 мол. %), составляет $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ % и $8 \cdot 10^{-6}$ %. Максимальная чувствительность при определении индия и кадмия в случае водных растворов соответственно равна: $5 \cdot 10^{-8}$ мол/л, 1.10^{-7} мол/л.

Таблица 1

Значение ширины и эффективной ширины полузубца индия и кадмия

Элемент	Фон	$\delta^{а}_{эд}$, *мв*	$\delta^{к}_{эф}$, *мв*	$\delta^{а}_{j}$, *мв*	$\delta^{к}$, *мв*
Cd (2+)	ацетатн. буфер	174	182	140	160
	$SiCl_4 \cdot n{=}C_3H_7OH$	152	166	120	120
In (3+)	0,1 n NaF *в* H_2O	200	230	191	191
	$SiCl_4$—н$=C_3H_7OH$	205	221	161	170

Сравнение чувствительности индия и кадмия в водных растворах и неводном растворителе показывает, что угловые коэффициенты для Cd (2 +) на графиках „$I-c_1$“ и „$I-\tau_э$“ в водном и неводном фонах почти одинаковы, однако для *In* (3+) угловые коэффициенты на графиках „$I-c_1$“ и „$I-\tau_э$“ на водном фоне 0,1 *NNaF* и неводном растворителе различаются примерно в 3 раза. Такое различие в поведении *In* (3+) на указанных фонах может быть объяснено тремя причинами. Во-первых, за счет различия в механизмах анодного окисления индия из амальгамы [7]:

$$In \rightarrow In\,(3+) + 3\,(e);$$

$$In \rightarrow In\,(+) + (e).$$

Различие в числе электронов, участвующих в анодном процессе растворения амальгамы индия может вызвать различие в три раза в угловых коэффициентах на графиках „$I-c_1$“ или “$I-\tau_э$“ на разных фонах. Определение числа электронов проводилось по методу “стандартных“ площадей [12]. При этом катодное накопление индия осуществлялось на фоне 1 M NaCl, 0,1 N$HClO_4$, $NaClO_4$ [11], а анодное растворение проводилось на одном из трех фонов: 1 M NaCl, 0,1 M $HClO_4$, $NaClO_4$ $\mu = 1{,}42$; 0,1 NNaF или $SiCl_4$ (6,3 мол. %)—н—$=C_3H_2OH$. Известно, что [11] анодный процесс индия на фоне 1 M NaCl, 0,1 N $HClO_4$, $NaClO_4$ протекает с участием 3 электронов. Сравнение количества электричества, затраченного на анодное растворение индия на указанных выше фонах и вычисленное по площади под анодным зубцом (табл. 2) показывает, что анодный процесс индия на фонах 0,1 NNaF и $SiCl_4$ (6,3 мол. %) н$=C_3H_7OH$ также протекает с участием трех электронов. Таким образом, указанный выше факт для индия не может быть объяснен различием в числе электронов, участвующих в водном и неводном фонах.

Во-вторых, различие в угловых коэффициентах может быть связано с различием коэффициентов диффузии индия в разных рас-

творителях. Для этого были сопоставлены катодные волны, снятые с ртутным капающим электродом для In(3+) на указанных фонах при одинаковых условиях. Высота волны индия на неводном фоне $SiCl_4$ (6,3 мол. %) — н = C_3H_2OH оказалась приблизительно в 2,4 раза меньше высоты катодной волны индия на водном фоне 0,1 NaF (16,8; 40,5 мка). Это различие обусловлено прежде всего различием

Таблица 2

Сравнительные полярографические характеристики индия на водном и неводном фонах

Фон	q L_0^{6} [1]	K_D	$m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ $m_2^{2/3} \cdot сек^{-1/2}$	D 10^5 $см^2 \cdot сек^{-1}$;
$SiCl_4$—н=C_3H_7OH	101	1,59	2,26	0,08
0,1 n NaF *в* H_2O	109	3,9	2,30	0,46
1 n NaCl, 0,1N $HClO_4$. $NaClO_4$ *м*-1,42.	115	—	—	—

[1]) q — количество электричества (кул), затраченное на анодное окисление индия на указанных фонах.

в коэффициентах диффузии индия на этих фонах, при одинаковом числе электронов, участвующих в анодном растворении индия из амальгамы. В табл. 3 приведены значения констант катодных пиков

Таблица 3

Амальгамно-полярографические характеристики индия и кадмия

Элемент	Фон	K_1 [1])	$K_2^{ст.}$ [2])	$K_3^{ст.}$ [3])	$\gamma_{ф.}$ [4])	$\gamma_п^{ст.}$ [5])
Cd (2+)	ацетатн. буфер	1350	226	154	1,47	6,5
	$SiCl_4 \cdot H=C_3H_7OH$	1240	264	137	1,92	7,3
In (3+)	0,1 N NaF	4000	254	266	0,96	5,65
	$SiCl_4$—H=C_3H_7OH	1200	220	114	1,93	13,2

[1]) K_1 — константа электролиза $K_1 = \frac{a}{SC_1\tau_э}$; q — площадь под зубцом, в кулонах; $\tau_э$ — время электролиза, в *сек.*;

[2]) $K_2^{ст.}$ — константа анодного зубца в стандартных условиях, $K_2^{ст.} = K_2 \frac{0,1}{\sqrt{W}}$,

где $K_2 = \frac{I_2}{SC_2}$;

[3]) $K_3^{ст.}$ — константа катодного пика в стандартных условиях, $K_3^{ст.} = K_3 \frac{0,1}{\sqrt{W}}$,

где $K_3 = \frac{I_3}{SC_1}$;

[4]) γ — коэффициент формы;

[5]) $\gamma_п^{ст.}$ — коэффициент перемешивания в стандартных условиях, $\gamma_п^{ст.} = \frac{500\,z}{K_3^{ст.}}$.

$In(3+)$ на указанных фонах [10]. Их различие (226, 114) также обусловлено различием коэффициентов диффузии при одинаковом числе электронов ($z = n$). Значения коэффициентов диффузии, вычисленных по уравнению Ильковича, приведены в табл. 2.

Глубина анодных зубцов индия и кадмия прямо пропорциональна времени электролиза ($\tau_э$). Это находится в соответствии с теорией [4], поскольку в этих условиях безразмерный параметр b мал ($b<0{,}1$) и истощения раствора практически не наблюдается.

Между глубиной анодного зубца и потенциалом электролиза ($\varphi_э$) в неводном растворе наблюдается линейная зависимость. Кривые $I-\varphi_э$ имеют резкий спад при $\varphi_э=-1{,}4$ в. Причина этого явления пока не ясна. В случае же водных растворов зависимость $I-\varphi_э$ для индия и кадмия имеет вид полярограммы. Эта зависимость изучена в интервале потенциалов $-0{,}7 \div -1{,}4$ в. В этом интервале потенциалов зависимость глубины зубца от потенциала электролиза подчиняется теоретическому соотношению [5] (для необратимых электродных процессов):

$$I = \frac{I^{\max}}{l\,\frac{\alpha}{b'}(\varphi - \varphi^{1/2}) + 1}.$$

По внешнему виду кривые напоминают катодную полярограмму на капающем ртутном электроде, причем потенциал полуволны приблизительно совпадает с потенциалом половины высоты подъема кривой $I = f(\varphi_э)$. Значения потенциалов полуволны в нашем случае для индия и кадмия равны соответственно: $-0{,}92$; $-0{,}87$ в. Значения потенциала полувысоты кривой $I=f(\varphi_э)$ индия и кадмия равны: $-1{,}03$; $-1{,}1$ в. Причина такого расхождения пока не ясна В связи с близостью потенциалов выделения индия и кадмия ($-0{,}5$ и $0{,}62$ в) их совместной определение на рассматриваемом неводном фоне на висячей ртутной капле возможно при соотношении концентраций индия и кадмия не менее 1:3. Установлено, что индий и кадмий на неводном фоне окисляются на электроде необратимо $\Delta\varphi_n^{ак}\mathrm{In} = -0{,}07$; $\Delta\varphi_n^{ак}\mathrm{Cd} = -0{,}09$ (в) Ожидаемые теоретические значения $\Delta\varphi_n^{ак}\mathrm{In} = -0{,}018$; $\Delta\varphi_n^{ак}\mathrm{Cd} = -0{,}027$ (в). В табл. 3 приведены амальгамнополярографические характеристики индия и кадмия на изученных фонах. В основе их расчета лежат три формулы [8]:

$$I_1 = K_1 S C_1;$$

$$I_2 = K_2 S C_2;$$

$$I_3 = K_3 S C_1.$$

Здесь I_1 — ток электролиза; I_2 — ток анодного зубца; I_3 — ток катодного пика; K_1, K_2, K_3 — соответственно, их константы; S — поверхность ртутной капли; C_1 — концентрация ионов металла в растворе; C_2 — концентрация атомов металла в ртутной амальгаме.

Характеристики рассчитаны в стандартных условиях, за которые приняты: $K_1^{ст} = 500\,z$, где z — валентность элемента; $\gamma_n^{ст}$ — коэффициент концентрирования, $\gamma_n^{ст} = \frac{c_2}{c_1} = 100$; скорость изменения потенциала $W^{ст} = 0{,}01$ в/сек; $\tau°C = 25$;

Выводы

1. Изучена зависимость глубины анодных зубцов в методе амальгамной полярографии с накоплением для индия и кадмия от концентрации ионов металла в растворе, потенциала электролиза и от времени электролиза на фоне неводного растворителя $SiCl_4$ — н-C_3H_7OH и водных фонах.

2. Проведено обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Изв. ТПИ (в печати).
2. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Журнал аналитической химии (в печати).
3. А. Ф. Пчелинцева, Н. А. Раков, А. П. Смосарева. Заводская лабор., 28, 677, 1962.
4. А. Г. Стромберг. Изв. СО АН СССР, № 5, 76, 1962.
5. М. С. Захаров. Заводская лабор., № 1, 14, 1964.
6. М. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски. «Силиконы», Госхимиздат, стр. 109, 1960.
7. Л. Ф. Козин, Н. Н. Тананаева. Труды ин-та хим. наук Каз. ССР, Алма-Ата, 9, 143, 1962.
8. М. С. Захаров, А. Г. Стромберг. Журнал аналит. химии (в печати).
9. П. Делахей. Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ., 1957.
10. I. Randles, Analyst. 72, 301, 304, 1947.
11. Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева. Полярографический анализ, Госхимиздат, стр. 676, 1959.
12. А. А. Каплин, Э. А. Захарова. Изв. ТПИ (в печати).
13. А. Г. Стромберг, Э. А. Стромберг. Заводская лабор., № 3, 27, 1961.