

省人力。

2. 所用试剂量小价廉, 经过统计, 较之分别测定节约成本 4 倍。

3. 安全生产, 降低劳动强度方面较好。

4. 适用于缺少精密天平设备, 不便作重量法测定的实验室。

最后要说明的是本试验是用本队样品作的, 样品中有机碳的最高含量为 4% 左右, 还原硫为 2% 左右, 更高的样品还未找到, 同时由于时间较短促, 作的试验样品还不够多, 这里所介绍的是初步体会。

黄铁矿和硫化物中硫的络合滴定

(比) O. 别得夫斯基 L. 宾特歇尔

为了测定黄铁矿和硫化物中高含量的硫曾提出了各种各样的容量法, 但经典的重量法仍然广泛地在运用。作者鉴于用 EDTA 滴定各种离子的方便性, 努力想找到快速正确的测定硫的方法。在这种场合下, 络合法将最终引伸到间接测定硫酸根离子。初步实验知道, 用 Pb 代替 Ba 离子来沉淀硫酸根离子得到的结果较好。间接的络合滴定是由 Iritani 和 Tanaka 提出的, 用 Pb 离子作为沉淀剂被作者修改后能很好用于样品熔融氧化后得到的中性盐中高浓度的硫。沉淀硫酸根必须在 pH 值为 4 ± 0.2 下进行。当 pH 低于 3.5 时, 沉淀有部分溶解; pH 值比 4.5 高时, 氢氧化铅一起共沉淀。当作间接法测定时, 上述第一种情况使结果偏低, 第二种情况使结果偏高。为了得到正确的结果, 在沉淀时应加入适当的缓冲液来调节 pH 值使其不变。用过氧化钠氧化熔融把黄铁矿和硫化物中的硫迅速地和完全地变成硫酸根离子, 过滤后用硝酸使碱溶液调到 $\text{pH } 7 \pm 0.5$, 氢氧化铁把所有的干扰金属离子作为氢氧化物或碳酸盐一起沉淀下来。

实 验

试剂: 0.01M EDTA 溶液: 溶解 18.62g 螯合剂于 3 至 5 升蒸馏水中, 在稀氨溶液 ($\text{pH } 7.5 \sim 8.0$) 中以骨螺紫为指示剂用 Ca 标定它。0.05M 硝酸铅溶液: 溶解 16.52g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 分析纯试剂于一升蒸馏水, 用 EDTA 法在 $\text{pH } 5.5$ 下以

二甲酚橙作指示剂进行标定。0.05M 硫酸钾溶液: 溶解 8.7125g GR 级 K_2SO_4 于一升蒸馏水中, 硫酸根的含量用硫酸钡重量法来标定。六次甲基四胺缓冲溶液: 溶解 4g 六次甲基四胺于 250ml 蒸馏水中, 滴加 1.7ml 左右的浓硝酸使 pH 调节至 4.0 ± 0.2 (通过玻璃电极来测量)。这个缓冲溶液不很稳定, 其 pH 值需要逐日检查和校正。

黄铁矿和硫化物样品放在内径 15mm、高 20mm、壁厚 2mm 的圆形铁坩埚中熔融。

步骤: 称取 0.15g 黄铁矿或铜、锌浓缩物试样或者称取 0.2g 铅浓缩物试样于铁坩埚中, 盖上 1.5g 粒状 $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{G,R})$ 和 0.3g Na_2CO_3 。置于炉中加热至 $600 \sim 700^\circ\text{C}$, 熔融后再保持 10 分钟。取出, 冷却, 放入 50ml 烧杯中, 盖上表皿, 用热蒸馏水提取坩埚中熔融物。待强烈分解后, 洗净表皿, 滴加浓 HNO_3 以中和强碱溶液至 $\text{pH } 7 \pm 0.5$ 。盖上表皿, 在沸水浴上加热 1 小时, (相当于黄铁矿的浓度只需 15 分钟), 直接过滤到 100ml 容量瓶中, 用 0.1% Na_2CO_3 热溶液洗涤氢氧化铁残渣, 滤液冷却至室温, 用水稀释至刻度。吸取 10ml 部分溶液于 50ml 烧杯中, 滴加少量 0.5% HNO_3 使甲基红从黄色变为粉红色。加入 5ml 缓冲液, 5ml 96% 乙醇, 然后准确加入 5.00ml 0.05M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液沉淀硫酸根离子。用致密滤纸过滤沉淀, 用 3ml 30% 乙醇溶液洗涤沉淀 5 次。滤液中加入 10~20mg 干燥的六次甲基四胺和少量二甲酚

橙指示剂, 用 0.01M EDTA 溶液滴定。另用在硫酸根离子沉淀时使用的同一移液管量取 5.00ml 0.05M $Pb(NO_3)_2$ 溶液再进行滴定, 由这二个滴定之差来计算硫含量。

这个方法成功地用于测定在黄铁矿、铜、锌和铅浓缩物中的大量的硫, 这个方法得到的结

果和重量法得到的结果列在表中。它们之间的正确度和精密度都不相上下。统计处理表明在 90% 结果中单次测定的误差低于 $\pm 4\%$ (绝对)。

概 述

介绍了用间接的络合滴定法测定黄铁矿和其他硫化物硫的方法, 试样和 Na_2O_2 熔融把硫转变成硫酸根, 在 pH 4 时用 $Pb(NO_3)_2$ 溶液沉淀硫酸根, 用 EDTA 以二甲酚橙为指示剂来回滴过量的 $Pb(NO_3)_2$ 溶液。这个方法已经成功地用于黄铁矿、铜、锌、铅等浓缩物中硫的测定。

(李鸿生译自 Z. Anal Chem 1964, 203, No. 1. 14-16.)

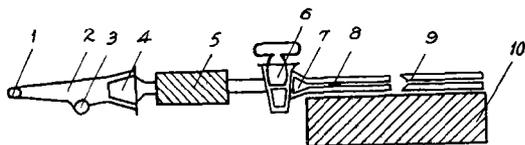
	重量法 S%	络合 滴定	络合滴 定次数	标准 偏差	具95% 统计 可靠性的结果
Cu 浓缩物	40.29	40.10	17	0.20	40.10 \pm 0.42
Pb 浓缩物	19.42	19.34	14	0.20	19.35 \pm 0.43
Zn 浓缩物	33.60	33.65	16	0.17	33.65 \pm 0.36
黄铁矿	42.70	42.72	21	0.13	42.72 \pm 0.27

按照 CO_2 体 积 测 定 微 量 $CO_3^{=}$

(苏) D. C. 吉尔曼诺夫 P. A. 秦可娃

现有的测定 $CO_3^{=}$ 的方法(在分解碳酸盐后用硷吸收 CO_2 成 $BaCO_3$ 、灼烧成氧化物的重量法等)对于测定那些不超过几 γ 的试剂的 CO_2 测定是很少切合实际的。在分析一系列的化合物(例如铀酰、镨酰或其三碳酸铀酰成金属的络合物)时, 上述的某些方法由于不溶解性或在加热化合物分解不完全而不适用, 吸收 CO_2 的重量法也不能得出准确的结果。

我们采用通过碳酸分解时释放出的 CO_2 体积来测定 $CO_3^{=}$ 的方法, 设计了一种试管。这一方法简单、可靠和能普遍应用。毛细管 9 内径为
试管原理图如下:



$CO_3^{=}$ 体积微量测定的试管装置图

1mm 长 1000 mm, 为了使装置水平和稳定用水平板 10 来加固, 在毛细管下部的外表面上贴有刻度为毫米的纸条。毛细管底端只是在测定的时候才是开口的, 不工作时安置上氯化钙

干燥管, 另一端接入三通开关 6, 在 7 处放玻璃棉, 通过柔软的真空橡皮管 5 使开关和磨口 4 联结在一起。真空橡皮管的长度应保证试管
根据 CO_2 体积来微量测定 $CO_3^{=}$

化 合 物	称量 mg	1mg 样品 汞移动 mm	计 算		测 得	
			mg	%	mg	%
$BaCO_3$	3.4	155	1.04	30.46	1.02	30.0
	4.0	166	1.22		1.28	32.0
	2.4	156	0.73		0.72	30.0
	2.9	164	0.88		0.91	31.4
	2.2	155	0.67		0.66	30.0
	2.2	160	0.67		0.68	30.9
	2.8	156	0.85		0.84	30.0
	2.5	158	0.76		0.76	30.4
	3.0	152	0.91		0.88	29.3
	3.0	155	0.91		0.89	29.7
	2.5	158	0.76		0.76	30.4
	平均		158	平均		
$K_4(UO_2(CO_3)_3)$	2.5	152	0.74	29.70	0.74	29.3
	2.9	150	0.86	—	0.84	28.9
$K_5(NpO_2(CO_3)_3)$	3.15	146	0.88	27.95	0.89	28.9
	2.15	141	0.59	—	0.57	28.15
$Cs_5(NpO_2(CO_3)_3)$	2.8	98	0.45	16.16	0.50	17.9
	4.2	91	0.68	—	0.74	17.5