

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.)

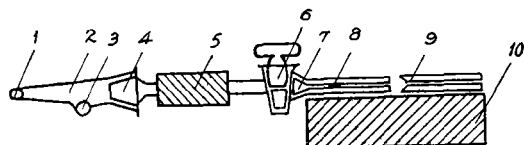
	重量法 S%	络合 滴定	络合滴 定次数	标准 偏差	具95%统计 可靠性的结果
Cu 浓缩物	40.29	40.10	17	0.20	40.10 \pm 0.42
Pb 浓缩物	19.42	19.34	14	0.20	19.35 \pm 0.43
Zn 浓缩物	33.60	33.65	16	0.17	33.65 \pm 0.36
黄铁矿	42.70	42.72	21	0.13	42.72 \pm 0.27

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	27.0	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

2 能够倾斜到垂直位置。在毛细管内小心地放置纯净的干燥的汞 8。预先的实验表明,在上述规格的毛细管内,汞柱的最佳长度是 15~20mm。然后小心地将这部分系统烘干,检查是否密封。在打开开关并取下试管时,汞大约停留在刻度的中间位置上,然后套上试管,开关依然打开,用橡皮滴管(梨形)使汞移动到左端。再把此橡皮滴管取下,使汞调节到原来的位置。这样的手续重复几次,使得汞回到原来位置误差在 $\pm 1\text{mm}$ 以内才认为是满意的。

分析的方法如下:打开试管在底端置入试样,称量准确到 0.1mg(用经乙醇洗净的 BaCO_3 在 100°C 下干燥到恒重)。在凹口 3 处加入 7~10 滴在 20°C 用 CO_2 饱和 1N HCl。然后将试管小心地套上磨口,打开开关。在经过 1~2 分钟后汞的位置仍在零上。将开关关闭,试管

倾斜到使酸注入它的底部,到反应结束后,重新回到水平位置。在打开开关后,经过 1~2 分钟,记下汞柱移动的读数,汞柱移动一毫米相当于称重 1 mg,小汞柱的移动和 BaCO_3 量在 1.0~5.0 mg 范围内成直线关系。在进行大气压和温度影响的校正时可以运用校准曲线,但是经验表明:直接在分析样品之前用几个标准称样来校准比较方便,在表中列出了某些样品的结果。

结 论

报道了根据其碳酸分解时析 CO_2 体积来测定微量 CO_3^{2-} 的仪器,在分析 2.2~4.0mg BaCO_3 时测定误差为 $\pm 5\%$ 。

(李鸿生译自 Ж. А. X

V. 20 No.6 749~750 1965)