

銅的分析化学

A. И. 布謝夫 著

科学出版社

銦的分析化学

Л. И. 布謝夫 著

刘 崇 志 译

科学出版社

1960

А. И. БУСЕВ
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ИНДИЯ

Издательство Академии наук СССР

Москва—1958

內 容 簡 介

本书探討檢驗、分离和測定鋇的各种已知方法,以及在工业产品及天然产物中測定鋇的特效方法; 闡明許多方法的优缺点和应用范围, 指出这些方法的灵敏度、极限比、精確度和重现性; 并詳述最可靠的并經過校核的方法。可供科学研究、工厂、教学实验室的化学分析人員以及大学化学系师生参考用。

鋇 的 分 析 化 学

А. И. 布謝夫 著

刘 崇 志 譯

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街15号)

北京市书刊出版业营业許可證出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960年7月第一版

书号: 2246 字数: 178,000

1960年7月第一次印刷

开本: 787×1092 1/27

(京) 0001—7,200

印张: 8 8/27

定价: 1.05 元

34518/02

序 言

把許多分散而經常很少發表的有關錮分析化學的現有實際資料加以分類並進行評論總結,顯然是一個迫切任務。作者編寫本專著時遵守的原則,基本上與編寫以前出版的專著*相同:探討我們所知的檢驗、分離和測定錮的各種方法,其中包括在工業和天然產物中測定錮的特效方法;根據文獻和個人經驗闡明許多方法的優缺點和應用範圍,指出它們的靈敏度、準確度和結果的重現性;詳述最可靠的並經過校核的方法。

必須指出,錮的大多數化學反應幾乎都未按分析化學要求的觀點進行研究;平衡系統也研究得不够,而這些對分析化學、對許多沉淀形成和溶解的條件以及絡合物形成的過程都很有用。

本書可供科學研究實驗室、工廠實驗室、教學實驗室的廣大化學分析人員閱讀,應當尽可能使獲得的結果便於實際應用,使錮分析化學方面的新問題易於解決。

編寫本專著時,注意了截至1957年初出版的國內外文獻。

作者謹对在討論原稿時提出寶貴意見的 Б. Н. Иванов-Эмин, Ю. А. Черников 以及在核對所引文獻時給以莫大幫助的 В. Г. Тищовой 致以深切謝意。

作者衷心希望讀者把批評意見寄到莫斯科 В-234, 莫斯科大学, 化學系分析化學教研組(Москва В-234, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра аналитической химии.)。

* А. И. Бусев. Аналитическая химия висмута. М. Изд-во АН СССР, 1953.

目 录

序言	i
第一章 铟的化学分析特性	1
铟的检验	3
铟的定量测定	5
铟与伴生元素的分离	12
分析对象和分析前试样的制备方法、富集	14
第二章 铟化合物水解的方法	20
氢氧化物和氧化物作试剂	24
第三章 用无机阴离子沉淀铟阳离子 In^{3+} 的方法	35
硫化物作试剂	35
亚铁氰化物作试剂	44
磷酸盐作试剂	48
其他沉淀剂	50
第四章 铟和卤素 (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), SCN^- 形成络合离子的方法	51
第五章 铟和羧酸、氨基聚羧酸以及其他有机试剂形成化合物的方法	81
乙二胺四乙酸作试剂	84
第六章 铟和含羟基有机试剂形成化合物的方法	99
8-羟基喹啉和它的取代物作试剂	106
聚酚作试剂	121
邻位含络合物形成基和成盐基的三苯甲烷染料作试剂	127
含羟基的偶氮染料作试剂	127
羧基化合物作试剂	132
含 OH 基的其他有机试剂作试剂	133
第七章 铟和含巯基—SH 有机试剂形成化合物的方法	136

二硫代氨基甲酸鹽的雙取代物作試劑	137
雙硫脲作試劑	142
烷基黃原酸鹽作試劑	148
第八章 三價銦還原的方法	149
銦的極譜分析法	150
電解	174
第九章 測定銦的光譜法和X射綫光譜法	178
在火焰中激發光譜時銦的檢驗和測定	180
在電弧中激發光譜時銦的測定	183
在電花中激發光譜時銦的檢驗和測定	193
銦的X射綫光譜測定	195
第十章 測定銦的放射化法	196
參考文獻	200

第 一 章

銦的化学分析特性

銦是由 Рейх 和 Рихтер 在 1863 年研究閃鋅矿时根据深蓝色特性譜綫发现的。銦属于元素周期系第三族,原子序数为 49,原子量为 114.8。天然銦是同位素 In^{115} (95.77%) 和同位素 In^{113} (4.23%) 的混合物^[83, 251]。已知銦的同位素质量数如下: 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118 和 119*。^[57, 33]

銦没有自己的矿物,是一种很稀散的元素;在閃鋅矿、硫錫矿和硫锇矿中含有少量。在地壳中含 10^{-5} 重量 % 銦^[91]。有关銦的产地在一些著作^[12, 14, 15, 40, 59, 60, 66-68, 101, 421]中有所記載。

銦和鎳、鋁以及鎘、錫很相似。氢氧化銦的两性性质比氢氧化鎳和氢氧化鋁弱的多;銦盐溶液的水解远不如鎳盐和鋁盐溶液;硫化銦 In_2S_3 与硫化鎳、硫化鋁不同,前者在水存在下稳定。硫酸銦和硫酸鋁、硫酸鎳一样,能与硫酸鈣、硫酸鉍、硫酸鉍、硫酸鉍形成复盐。銦和鎳、其他三价金属的主要区别在于:銦能从弱酸溶液中成硫化物沉出。銦和鎳、錫相似之处是:能形成难熔氧化物、黄色硫化物和加热时稳定的氯化物。金属銦、金属鎳和金属錫的颜色相同。氯化物 InCl_2 和 SnCl_2 的熔点、沸点相近。

銦可以呈一价、二价和三价状态。已知的有氯化物: InCl_3 , $\text{InCl}_2(\text{In}_2\text{Cl}_4)$ 和 InCl ; 硫化物: In_2S_3 和 InS 。三价銦的化合物最稳定。銦对氧和硫没有很强的亲和力。甚至沉入沸水中仍保持金属光泽,虽然溶于盐酸和硫酸中,但是很慢;和硝酸作用比较剧烈。銦和卤素只能在加热下互相作用。

* 同位素 In^{114m} 用作放射性指示剂, In^{113m} 和 In^{111m} 不常使用。銦的放射性同位素的制取,在一些著作^[57, 70, 71, 276, 287]中有所叙述。

銻的标准电位($\text{In} - 3e \longrightarrow \text{In}^{3+}$)由一些研究者测出(表 1)。

在水溶液中只有三价銻的离子稳定。低价銻的化合物在有水存在下易氧化成三价銻,同时析出金属

E_0	文 献
-0.336	[223]
-0.340	[232]
-0.334	[432]
-0.335 ₈	[282]

銻。例如, InCl 和 InCl_2 (In_2Cl_4) 分解生成 In^{3+} 离子和金属銻沉淀^[44, 450]。 In^+ 和 In^{2+} 离子在水溶液中仅能以很小浓度存在。溶液中金属銻和 In^{3+} 离子平衡时,将有一些 In^+ 和 In^{2+} 离子存在^[54]。下列反应



的平衡常数^[238]分别等于 2.4×10^{-11} 和 1.9×10^{-8} (在 $25.0 \pm 0.1^\circ$)。

Kangro 和 Weingartner^[282] 算出 $\text{In}^{3+} + 2\text{In} \rightleftharpoons 3\text{In}^+$ 反应在不同温度(从 18.5 到 49.5°)下的平衡常数。在 26.5° 时:

$$K_s = \frac{(a\text{In}^+)^3}{(a\text{In}^{3+})} = 10^{-6.92}$$

In^{3+} 离子在滴汞阴极上还原成金属可能经过过渡价的銻化合物。在极谱图上只发现电极反应为 $\text{In}^{3+} + 3e = \text{In}$ 的一种波。电解三价銻的硫酸盐水溶液时,生成不多量较低价的銻离子,大概是 In^{+} ^[282]。

一价和二价銻的碘化物,想必还有其他低价銻的化合物,在液态氨中都不稳定。在液态氨中用金属钾溶液电位滴定液态氨中氯化銻溶液时(温度从 -38 到 -40° , 没有水和氧),当三价銻还原成金属后只发现一次电位突跃^[463]。

在水溶液中銻主要以三价銻水合离子 $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ 形式或以不太稳定的三价銻络合离子形式进行反应。

銻的化合物中研究最多的是氧化銻 In_2O_3 , 氢氧化銻、硫化銻 In_2S_3 , 氯化銻 InCl_3 , 溴化銻 InBr_3 , 碘化銻 InI_3 , 硝酸銻 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 硫酸銻 $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, 磷酸銻 InPO_4 , 乙酰丙酮銻, 乙酸銻, 草酸銻, 乙萘原酸銻双硫脲銻, 8-羟基喹啉銻和其他化合物。

有水存在时銻不和氨、氰化钾以及其他化合物形成络合

物^[439]。鉍和 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- 阴离子形成一系列絡合物, 在水溶液中离解性較強。鉍能形成不太稳定的硫酸盐絡合物^[55, 434, 436, 437]。鉍和酒石酸、檸檬酸以及其他有机酸的絡合物研究的还不够全面。鉍和乙二胺四乙酸形成化合物的能力有很大的实际意义。

鉍属于硫化鉍組的阳离子。

鉍 的 检 驗*

根据火焰顏色或用光譜法檢驗鉍, 也用氯化鉍或氯化鉍、氟化鉍、硫代氰酸鉍和优洛托品(六甲基四胺, $C_6H_{12}N_4$)、硫代氰酸鉍和吡啶(氮杂蒽)、草酸、草酸鉍、8-羟基喹啉或5,7-二溴-8-羟基喹啉根据显微結晶法檢驗鉍。很少用硫化物或硫化氢、鉍酸盐、氨、环己基黃原酸盐的沉淀法檢驗鉍。和茜素、醌、茜素、桑色素、鉍試剂以及其他含羟基有机試剂的有色反应已有研究。灵敏度很高的放射化分析法也有叙述。

根据火焰的特性蓝紫色檢驗鉍的方法和光譜法都有比較高的灵敏度和特效性; 光譜法可以很迅速而可靠地檢驗鉍(包括組成复杂的混合物中的鉍), 因此有很大的实用价值。

檢驗鉍的特效化学方法目前还不知道。大多数方法只能鑑定鉍或在有限几种其他离子(分出許多伴生元素后)存在下檢驗鉍。1945 年以前記載的檢驗鉍的分析反应中, Wenger, Duckert, Rusconi^[464] 推荐的最灵敏反应列于表 2 內。沒有一种已知反应能在鉍的存在下檢驗鉍; 在一切情况下都需要定量分离。表 3 列出未推荐的檢驗鉍的反应^[464]。到 1955 年在已知的显微結晶反应中, 只有不多几种能够在第三分析組的其他金属存在下檢驗鉍。根据 Barlot^[109] 的資料来看, 以制取鉍鉍酸鉍結晶为基础的方法最适用。以鉍鉍矾(往硫酸酸化的浓硫酸鉍溶液^[295] 中加入硝酸鉍即形成)形式用显微結晶反应檢驗鉍时鉍有干扰。

* 鉍的檢驗方法在文献[147, 206, 382, 396, 443, 444, 464]中均有所叙述。

表 2 推荐的检验铜的反应

試 剂	文 献	反应特性	檢驗的最 小灵敏度	浓 度 限	特 征
1. 顯 微 結 晶 反 应 (M)					
$C_6H_{12}N_4$ (优洛托品) + NH_4SCN 固体 $C_6H_{12}N_4$, 固体 NH_4SCN	[115, 322, 323]	II—III 20—60° ↓ 浅玫瑰色	3 $[M]^{0.01}$	1:3.3 × 10 ³ 10 ^{-3.02}	不反应或反应, Cu, Cd, As, W, Al, Cr, Zn, Mn, Ni, 碱土金属和碱金属 都不干扰。Pb, Sn, FeIII, Sc 降低反 应灵敏度。Co 干扰。
2. 濾 紙 上 的 点 滴 反 应 (B)					
茜素 茜素在 C_2H_5OH , 浓氨水, H_3BO_3 飽和水溶液, NaF 飽和水溶液, 10% KCN 水溶液中的飽和溶液	[44]	IV (NH_4OH), 然后 II (H_3BO_3) 20° 紫 色	0.06 $[B]^{0.03}$	1:5 × 10 ⁵ 10 ^{-4.70}	不反应或反应, As, W, Tl, Mg, 碱 金属都不干扰。Cr 降低灵敏度。Pb, Bi, Pd, Pt, U, Ga 干扰。Al, Fe ³⁺ , Ce ⁴⁺ , 碱土金属, Y, Zr, Ti, Be, Sc, 稀土元素等离子加入 F ⁻ 掩蔽; Ag, Hg, Cu, Cd, Zn, Mn, Co, Ni 等离 子加入 CN^- 掩蔽。这时降低銅的檢 驗灵敏度。

注: 縮写 [国际试剂委员会 (Commission Internationale des Réactifs)⁽⁴³⁾ 采用]

B — 濾紙 M — 显微镜 II — 酸性 III — 中性 IV — 硷性 ↓ — 沉淀

例: 0.3 $[B]^{0.03}$ (費氏符号) 表示, 用点滴法在濾紙上进行反应时能在 0.03 毫升体积的液滴中檢驗 0.3 微克元素。

根据氧化物沉积物^[123, 142, 203]、硫化物沉积物^[142, 203]、金属钼沉积物^[142]以及金属珠^[142, 383, 334]的形式检验钼的方法没有实用价值。

在定性分析系统方法中有关钼的检验报导得不多。可以在 A. A. Noyes 和 W. C. Bray^[61, 362] 的著作中找到一些说明。钼和其他 38 种元素^[256]的半微量定性检验的流程已经拟出。进行分析时体积至多 3 毫升的溶液中有 2—3 毫克物质即可。分出不溶解部分(氯化银和其他化合物)后,和盐酸联氨一同煮沸分出第一组元素(Au, Se, Te 和部分 Pt)。酸性滤液用硫化氢处理分出第二组元素(Hg, Bi, Cu, Cd, Pb, Ag, Pt, V, As, Sn, Sb, Mo 以及 Tl 和 W)。分出磷酸后,用氨沉淀第三组元素(Fe, Mn, Cr, Al, Zr, Ti, Ir, Tl, U, Be, V, Th, Ce)。其余元素按经典分析法分出。

表 3 未推荐的检验钼的反应

试 剂	文 献	不灵敏	和很多离子有反应	和本分析组离子(Zn, Mn等)有反应	适于检验钼的二级试剂
NH ₄ F	[263]			+	
CsCl(Cs ₂ SO ₄)	[263]				+
RbCl	[443]			+	
(NH ₄) ₂ CO ₃	[443]			+	
K ₄ Fe(CN) ₆	[443]			+	
(NH ₄) ₂ Hg(SCN) ₄ +NH ₄ Cl	[263]			+	
H ₂ C ₂ O ₄	[263]			+	
8-羟基喹啉	[443]		+	+	
优洛托品	[443]		+		
Zn(Mg)	[443]	+			
K ₂ CrO ₄	[443]			+	
铝试剂	[443]	+	+		
茜素+吡啶+丙酮	[443]		+	+	
桑色素	[113]				+
双硫腙	[194, 195]		+	+	

钼的定量测定¹⁾

定量测定钼时,建议用下列方法:

- 1) 钼的定量测定法在文献 [27, 102, 110, 150, 174, 175, 207, 218, 249, 377, 399] 中有叙述。

1. 重量法。称量形式：

- a) 氧化铟 In_2O_3 , 灼烧氢氧化物或脛式盐制得；
- б) 硫化铟 In_2S_3 , 用硫化氢、硫化铵沉淀, 或在干燥硫化氢气流中使氧化物变成硫化物制得；
- в) 8-羟基喹啉铟 $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ ；
- г) 正磷酸铟 InPO_4 ；
- д) 六氨络钴六氯化铟 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{InCl}_6]$ ；
- е) 二乙基二硫代氨基甲酸铟 $\text{In}[\text{SCS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ ；
- ж) 金属铟, 在铟阴极上析出制得；

2. 滴定法。滴定剂：

- a) 碱金属亚铁氰化物。用电位滴定法或用氧化-还原指示剂确定等当点；
- б) 溴酸盐或碱。滴定 8-羟基喹啉铟；
- в) 乙二胺四乙酸二钠盐(氨羧络合剂 III, 特里隆 B)；

3. 光度法。测量硫化铟胶体溶液颜色的深度, 8-羟基喹啉铟在四氯化碳中的荧光强度, 从 8-羟基喹啉铟制出的偶氮染料颜色的深度或双硫脲铟颜色的深度；

- 4. 光谱法和 X-射线光谱法；
- 5. 极谱法；
- 6. 放射化法；
- 7. 质谱法^[297 a]。

比较多量的铟用重量法和滴定法测定。以硫化物及 8-羟基喹啉盐形式称量铟的方法能得到很精确的结果。用氨、吡啶或氰酸鉀沉淀后, 以氧化物形式称量铟能得到良好结果。方法的选择主要取决于伴生元素。用硫化氢沉淀能使铟与一系列元素(包括铁和铝)分离, 用氰酸鉀沉淀能使铟与锌及其他元素分离。但是用上述方法测定少量铟而且有其他元素存在, 便要发生困难。

重量法以及滴定法只有在测定精矿、工业产品、制剂和合金中的铟时才有意义。

用重量法测定矿物原料和许多冶金工业产品中的少量铟需要

很多称样;进行分析时由于共沉淀和吸附要损失部分铟或全部铟。

少量铟最好用放射化法、光谱法测定,在一些情况下用极谱法测定,这种方法最灵敏、最迅速、最可靠。在大多数情况下都需要借助内电解、萃取或沉淀预先富集。

重 量 法

氧化铟 In_2O_3 作为称量形式

铟可以用下法高度准确地定量测定:从沸溶液中用氨沉淀,在 850° 下灼烧氢氧化铟,然后称量制出的 In_2O_3 ^[451]。常常用有机碱或弱酸的盐进行水解使铟以氢氧化物形式分出。如果氢氧化物沉淀洗涤不够完全,有大量 NH_4NO_3 存在,则得出的结果偏高^[451],有 NH_4Cl 存在时由于铟的挥发,结果偏低^[357]。

氧化铟 In_2O_3 在常温下为黄色,在高温下为棕色或棕红色。在 $1000-1200^\circ$ 以上,特别是有还原气体存在^[451],氧化铟便部分失去氧形成 In_2O ; In_2O 易在空气中氧化。氧化铟 In_2O_3 在空气中热到 1700° 实际上并不挥发^[452]。弱灼烧的氧化铟吸水,而强灼烧的氧化铟(例如在 850° 下长时间放置,在 1000° 下短时间放置)不吸水^[357, 452]。根据 Thiel 和 Luckmann 的资料^[452],氢氧化铟在 $850-860^\circ$ 下不完全失水;这时制出的产物重量比原来意料的为重(平均为 0.95%),例如求出的是 0.0883 克 In_2O_3 ,而不是 0.0878 克,或 0.1531 克而不是 0.1521 克。这些结果已为 Klemm 和 Vogel 所证实^[294]。显然,在 1000° 下长时间加热就要完全脱水,但是这时有失氧的危险。注意到这些情况,最好按下法制取 In_2O_3 ^[357]: 预先干燥的氢氧化铟沉淀和滤纸一同在瓷坩埚或石英坩埚中灰化,在氧化焰(本生灯)中加热一会儿至赤热温度,然后用锡接喷灯加热 15 分钟。因为氧化铟不吸水,所以能在敞口的坩埚中称量。Hillebrand 和 Lundell^[27, 249] 建议在电炉或马弗炉中灼烧沉淀;在火焰中灼烧时,最好将坩埚放在石棉垫上,以防止坩埚中的物质与火焰

的气体接触。为了检验最好使氧化铟变成 In_2S_3 。

用氨、六亚甲基四胺、氰酸盐沉淀铟制出的氢氧化铟沉淀曾用热解重量分析法加以研究^[172-173]。已经确定,加热 In_2O_3 最适宜的温度为 $700-830^\circ$ ^[147]。

硫化铟 In_2S_3 作为称量形式

铟可以用硫化氢或硫化铵从弱酸或碱溶液中以 In_2S_3 形式定量沉出。沉淀经过适当处理并以 In_2S_3 形式称量铟,能得出精确的结果。

铟和硫形成下列化合物: In_2S_3 , InS , 可能还有 In_3S_4 和 In_5S_6 ^[431]。以前所说的 In_2S 并不存在^[431]。 In_2S_3 , In_5S_6 和 InS 在室温下稳定^[431]。

硫化铟 In_2S_3 能满足称量形式所提出的基本要求,它在加热时没有明显的挥发性,但在空气中灼烧时能被氧化。在空气中加热到 280° ,纯硫化铟 In_2S_3 只是表面氧化。在 $300-460^\circ$ 下逐渐氧化而生成硫酸铟和氧化铟。这时不形成硫化铟 InS ^[430]。用热解重量分析法研究 In_2S_3 沉淀得出的一系列结果^[172,173] 没有被近期的研究^[430]证实。

因为氧化的可能,硫化铟沉淀应当在纯 CO_2 流(最好用 H_2S)中加热至恒重。在 $1090-1100^\circ$ 下硫化铟 In_2S_3 熔化并分解^[431]。

8-羟基喹啉铟作为称量形式

铟可以用8-羟基喹啉从含乙酸盐的乙酸溶液或从无机酸溶液($\text{pH } 2.5-3$)中定量地沉出。在 $110-150^\circ$ 下干燥至恒重的沉淀其成分相当于分子式 $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$, 含 20.99% 的铟。能被8-羟基喹啉沉淀的元素(铝、镓、铁、锌等)干扰铟的测定。

铟以8-羟基喹啉盐形式称量和以 In_2O_3 , In_2S_3 形式称量一样,也能得出准确的结果。8-羟基喹啉的主要优点是容易制成称量形式。

其 他 称 量 形 式

以 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \cdot [\text{InCl}_6]$ 形式称量测定铟的方法与其他的重量法相比没有任何优点。

以磷酸盐 InPO_4 形式称量铟,能得出精确的结果^[177],但是未推荐此法,因为制出满意的称量形式太复杂。

铟可以用二乙基二硫代氨基甲酸钠从含酒石酸盐和氰化物的溶液(在 pH 7—11 下)中定量地沉出。一些其他元素留在溶液中。在 105° 下干燥后,沉淀的组成相当于分子式 $\text{In}[\text{SCS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ 。这个方法总是得出偏低的结果。Pb, Cd, Zn, Cu, Fe 和其他元素有干扰。二乙基二硫代氨基甲酸铟的沉淀已经用热解重量分析法研究过^[172,173]。

令人满意的电分析法目前还没有。

内电解法对测定 1—50 毫升 In 有很大的实用价值。大量的铁、第三组所有元素以及锌都无干扰。内电解法完全能满足日益发展的铟生产部门的要求,因为这种生产部门需要快速而精确地检验原精矿和中间产品的方法。

滴 定 法

用亚铁氰化物滴定测定铟的方法由于特效性小而没有很大实用价值。溴量法滴定羧基噻啉铟能得出满意的结果。

测定铟最好的方法是在毛铬黑 T 存在下在含氰化物的碱性酒石酸盐溶液 (pH 8—10) 中用乙二胺四乙酸二钠盐滴定。Hg, Cu, Cd, Co, Ni, Zn, 碱金属离子, Tl^I , Ag, As, Sb, Sn^{IV} 都无干扰, 砷土金属离子, Mn, Pb, Al, Ti, Bi 有干扰。等当点可以根据铟的桑色素络合物荧光的消失来确定。 pH 为 2.3—2.5 时在 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚存在下滴定铟的方法很值得重视。

光 度 法

为数不多的测定铟的光度法没有很大实用价值,因为基于颜

色反应的特效小,而且必須仔細預先使銻与伴生金属分离。

在保护胶体存在下硫化銻 In_2S_3 形成黄色的胶体溶液,很稳定并适于光度測定。鋁无干扰;氧化剂和所有能被硫化氢沉淀的元素首先是錳和鋅都有干扰。此法的用途有限。

銻可以用三氯甲烷从水溶液中在 pH 3.2—4.5 下以 8-羟基喹啉盐形式萃取,并在 395—400 毫微米下光度測定吸光最大的黄色溶液顏色。此外,痕量銻可以用标准系列法測定,即根据 8-羟基喹啉銻 CHCl_3 溶液在紫外光照射下的螢光強度来測定。也可以焙銻冶炼与銻結合的羟基喹啉和偶氮化合物殘渣,然后用光度法測定形成的偶氮染料。

以双硫腙盐形式測定銻的光度法沒有很大实用价值。

极 譜 法

測定銻的极譜法在化学分析者实际工作中的价值与日俱增,所占的地位几乎与光譜法等量齐观。

酸性介質中的銻离子能产生明显的极譜波,但常和錳波(經常与銻波伴生)重合。因此应当預先使銻和錳分离,最好利用吡啶。

极譜法和一些光譜法、光度法一样,也需要費事的化学富集,并且需要使銻与伴生元素分离。

光譜法和 X-射綫光譜法

許多光譜法由于灵敏度高、特效性大,对于天然和工业物料中痕量銻的定量測定有着重大意义。在一些場合下,光譜法是唯一可行的分析法。

表 4 列出光譜法測定銻和一些其他元素的灵敏度^[47]。

必須指出,从各文献摘录的灵敏度值(見表 4)可以在一定范围内变动。

利用 3256 Å 的 In 譜綫并用直流电弧的中部照射狹縫,灵敏度(未进行化学富集)約为 1.5 微克 In ,用靠阴极部分的电弧照射,灵敏度为 0.2 微克 In ^[99]。

表4 光譜法測定銻和其他元素的灵敏度

元 素	分析譜綫, Å	灵敏度, %	元 素	分析譜綫, Å	灵敏度, %
Li	6707	3×10^{-6}	Zr	3391	1×10^{-3}
Rb	7800	5×10^{-4}	Nb	4058	1×10^{-3}
Cs	8943	1×10^{-3}	Ta	2714	1×10^{-3}
Ga	2943	1×10^{-4}	Yb	3289	2×10^{-2} 5×10^{-1}
In	3256	3×10^{-6}	Y	3216	
Tl	2767	3×10^{-6}	Eu	3931	
Se	2630	1×10^{-3}	Pr	3908	
Ge	2651	3×10^{-6}	Sm	4434	
Be	3130	2×10^{-4}	La	3245	2×10^{-2} 5×10^{-1}
Sc	4246	1×10^{-4}	Ce	3202	
Hf	3070	1×10^{-2}			

X-射綫光譜法沒有很大实用价值。

放 射 化 法

放射化法可以測定痕量銻。例如硫酸鋁、金属鎘和二氧化鎘中的微量銻已經能成功地測出。銻和其他元素的測定灵敏度随放射性中子流強度的增強而增加。

在核反应堆中用每平方厘米每秒 5×10^{11} 的中子流进行放射化分析时, 可以測定大約 10^{-4} 微克的 Mn, Re, Ir, In, Sm, Eu, Dy, Ho 和 Lu。放射化分析法在灵敏度方面通常胜过光譜法、光度法、电流滴定法和利用顏色反应的化学法。表5比較了用各种方法測定銻的灵敏度^[32]。

表5 用各种方法測定銻的灵敏度

方 法	灵敏度, 微克/毫升In
放射化法(中子流为每平方厘米每秒 10^{13})	0.000005
放射化法(中子流为每平方厘米每秒 5×10^{11})	0.0001
光譜法(銅电极間的火花)	1
火焰光度法	1
最灵敏的化学反应(用8-羟基喹啉)	0.2
电流滴定法	100