

194548

蘇聯科學技術資料

極譜分析(二)

231
77

1953年8月

34231
56277

194648

中國科學院東北分院

蘇聯科學技術資料

總第21號

檢字第5號

江苏工业学院图书馆

極譜分藏(書)章

1953年8月

目 錄

1. 極譜法陽離子系統分析 (Ⅱ) 1
2. 極譜法陽離子系統分析 (Ⅲ) 12
3. 極譜分析應用於黑色冶金工業 23
4. 極譜法應用於分析礦物原料 50

極譜法的陽離子 系統分析

II. 硃副族元素的分析條件

М. А. Портнов и В. П. Повелкина

勞動紅旗勳章國立應用化學研究所

硃副族元素極譜的定量測定的條件，很少研究。本文將主要談到 Sn、Sb 和 As 定量測定的條件，同樣地適用於銅鐵和硃副族陽離子系統分析的程度。

錫的測定

錫的極譜測定在以 BaCl₂ 或 NaCl 為支持電解質的鹽酸溶液中進行。總是取新配的 SnCl₂ 溶液。錫的樣品通常溶解在 6~8 N HCl 中，然後，沖淡到 1 N HCl 通氫 1 小時，再測定 Sn⁺⁺。

在這些條件下，錫的波高。直接決定於在溶液中錫的濃度（表 1）

表 1 電流依在鹽酸性溶液中測定的錫的濃度而來決定

Sn ⁺⁺ 的濃度 (N)	檢流計的靈 敏度	得到的電流 <i>i</i> (μA)	計算的電流 <i>i</i> (μA)	相對誤差 (%)
0.0200	1/500	17.25	16.70	+3.2
0.0100	1/500	8.20	8.33	-1.6
0.0066	1/500	5.50	5.50	-1.8
0.00332	1/100	2.75	2.76	-0.4
0.00150	1/50	1.25	作為標準	—
0.00106	1/50	0.84		-4.5
0.00080	1/50	0.60		-3.0

從硫酸性溶液中，錫顯現很明顯的波 ($E_s \approx -0.4V$)，此波當硫酸濃度改變時不穩定。錫波高的改變，有規律地決定於錫濃度的改變，但是僅到 $0.003N$ （當錫的濃度低於 $0.003N$ 時，硫酸濃度不變），當錫的波高降低時，這個規律被破壞（圖 1）。

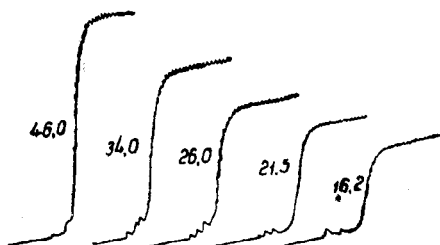


圖 1

在同樣的電壓下 ($-0.4V$) Sn^{++} 從 10% 的鹼液中還原。在鹼性溶液中波高 h 依錫的濃度 C 來決定的，性質同在硫酸性溶液中是一樣的。

在鹼性溶液中爲了錫的測定，試驗以 $Hg(KCl) KOH$ 組成陽極可以觀察到兩個波出現。

由慎密的研究證明，這兩個波是屬於錫的，但是這兩個波的其他性質尚未確定，僅可以說，它們是極端不穩定的（經過 2 小時它們就消逝了）。

從 10% 的酒石酸鉀溶液中也得到錫的極譜波來，此波決定於錫的濃度。但是錫的定量的測定僅有在溶液剛製備好之後立即測定的條件下才有可能。否則波高減低並且它的改變已不與錫的開始濃度成正比。

在硫酸，鹼及酒石酸性溶液中，錫的波高不穩定。在其中不可能作它的定量的測定。

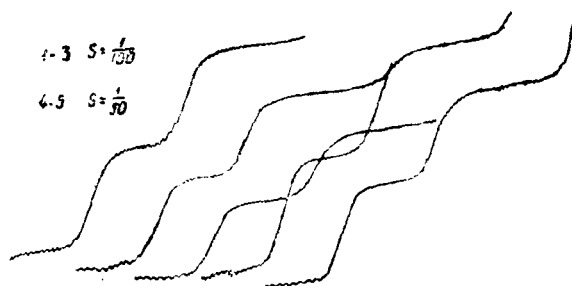


圖 2

除上述錫測定的條件，外爲了同一目的，我們還試驗了由一份5N硫酸和一份乙醇所配成的混合介質，以 Na_2SO_4 或 K_2SO_4 作爲基底溶液。

酒精顯著地降低了錫 (Sn^{++}) 的波高。

在上述混合介質中，僅當被試溶液處在氫氣下時，才能觀察到恆定的波高，假如試液在空氣中放3小時，則波高降低至接近於零。在上述條件下來測定錫 (Sn^{++})，則可觀察到錫的濃度和波高之間是成正比的 (表2)。

表2 在酒精硫酸混合介質中電流 i 與錫的濃度 C 的關係。

Sn ⁺⁺ 的濃度 (N)	檢流計的靈 敏度	得到的電流 i (μA)	計算的電流 i (μA)	相對誤差 (%)
0.0054	1/50	1.230	1.234	-0.2
0.00387	1/50	0.890	0.884	+0.7
0.00350	1/20	0.804	0.800	+0.6
0.00270	1/20	0.60	0.616	+2.6
0.00070	1/5	0.16	作爲標準	—
0.00049	1/5	0.112		0
0.00040	1/5	0.091		0

依四價錫的極譜測定的試驗證明了，在鹽酸性溶液中之波高過一個時候就減少了（6小時以減後到11%）

這個減少應該解釋為氫部份地還原了錫（因氫從溶液中排出氧）。因此我們認為 Sn^{++} 的定量測定僅僅可能在預備樣品的三小時後。

銻 的 測 定

在試驗了被 Сахи[1]，Коцци[2] 等等所推薦的銻的極譜的定量測定的條件以後（鹽酸性溶液中）我們也和上述作者一樣得到令人滿意的結果。

表 3 在草酸介質中電流 i 與銻的濃度 C 間的關係

Sb^{3+} 的濃度 (N)	檢流計的靈 敏度	得到的電流 i (μA)	計算的電流 i (μA)	相對誤差 %
0.03155	$1/200$	11.28	10.675	+5.5
0.0160	$1/200$	5.6	3.415	+3.5
0.0130	$1/200$	4.5	4.4	+2.2
0.00592	$1/50$	2.0	作為標準	—
0.00396	$1/50$	1.32	1.34	-1.6
0.00127	$1/10$	0.44	0.43	+2.3
0.000710	$1/10$	0.25	0.24	+4.2

銻由硫酸液中 (10N)，在 $E_{\text{K}} \approx -0.2\text{V}$ 時還原，所得到的波有規律地隨濃度而變化。當 $E \approx 0.4\text{V}$ 時 Sb^{3+} 由草酸絡合物還原。

在草酸性溶液中銻的波高與銻的濃度成正比（表 3）。

Баирли[3] 在他的報告中指出，銻在鹼性溶液中不能在滴下水銀電極上還原。我們試驗條件證明了，銻在 10~20% 的鹼液中以 $E_{\text{K}} \approx -0.2\text{V}$ 時還原。

從表 4 可以看出，在鹼性溶液中銻的 h 與 C 的關係是與測錫相同的。

由中性溶液中，銻在 $E_K \approx -0.6V$ 時還原。

在混合介質中（1份硫酸和1份乙醇）銻在 $E_K \approx -0.27V$ 時還原。（圖3）

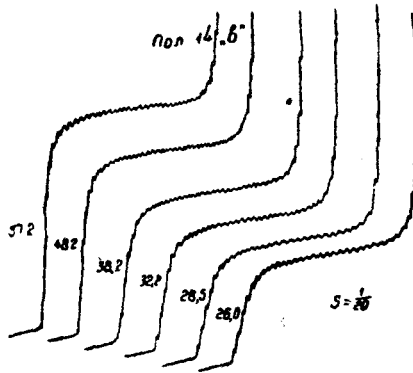


圖 8

從上述的極譜圖3圖與表5中可以看出，極譜滴定在酒精硫酸介質中，銻的濃度C與波高h成正比。

從表5可以看出，波高h與濃度C在廣闊的範圍內保持正比的關係並有完全令人滿意的再生性。

表 4 在鹼性溶液中，電流 i 與銻的濃度的關係

Sb ³⁺ 的濃度 (N)	檢流計的靈 敏度	得到的電流 i (μ A)	計算的電流 i (μ A)	相對誤差 %
0.01500	1/100	7.13	6.95	+2.6
0.01200	1/100	5.55	5.56	-0.1
0.00888	1/100	4.13	4.12	+0.2
0.00798	1/100	3.70	作為標準	—
0.00600	1/100	2.63	2.77	-5.0
0.00459	1/50	1.85	2.12	-12.7
0.00399	1/50	1.53	1.85	-17.2
0.00300	1/50	1.08	1.39	-22.3
0.00258	1/50	0.90	1.19	-24.3

表 5 在酒精硫酸介質中電流 i 與銻的濃度 C 的關係

Sb ³⁺ 濃度 (N)	檢流計的靈 敏度	得到的電流 i (μ A)	計算出的電 流 i (μ A)	相對誤差 %
0.00580	1/50	1.350	作為標準	—
0.00446	1/50	1.000	1.036	-3.5
0.00362	1/50	0.826	0.842	-1.8
0.00311	1/20	0.720	0.724	-0.7
0.00264	1/0	0.610	0.614	-0.7
0.00218	1/20	0.510	0.508	+0.4
0.00189	1/20	0.440	0.440	0
0.00155	1/20	0.368	0.364	+1.2
0.00146	1/10	0.332	0.340	-2.3
0.00114	1/10	0.280	0.266	+5.3
0.00099	1/10	0.222	0.220	+1.0
0.00073	1/10	0.172	0.170	0
0.00073	1/5	0.174	0.170	+2.3
0.00045	1/5	0.106	0.104	+1.9
0.00036	1/5	0.086	0.084	+2.4

必須指出，當銻在低濃度時（低於0.0007N），觀察到有形成兩個波的趨向。

試驗證明銻的定量測定必須以其波之總和為據。測定時須有硫酸鈉或硫酸鉀（作為主要支持電解質）和2~3滴動性膠的存在，在氫氣之下進行。

銻 的 測 定

Т. А. Крюкова對銻的極譜測定作了很多研究，因此我們認為只必須研究可能用在極譜分析上銻的定量測定的條件。為了這個目的，我們曾經用硫酸，鹼和酒精硫酸作為介質，做過實驗。

從硫酸溶液中極譜測定銻時，和 Крюкова 一樣地得到三個波，而且頭兩個波很明顯的表現出來，但第三波難以測定，而且這波也不穩定。所以進行定量測定必須依第一和第二波。

在鹼性溶液中，銻並不在滴下水銀極還原。

在酒精硫酸介質中，銻給出三個波來，其還原電位是

As^{3+} 第1波 $E_{\frac{1}{2}} \sim -0.64 \text{ V}$;

As^{3+} 第2波 $E_{\frac{1}{2}} - 0.88 \text{ V}$;

As^{3+} 第3波 $E_{\frac{1}{2}} - 1.15 \text{ V}$ 。

多次的試驗證明，在這種介質中，僅能依據第一個波來進行銻的定量。因為當溶液中銻的濃度改變時。上面的兩個波不穩定。As的第一波的變化與銻在溶液中的銻濃度成正比（表6）

表 6 在酒精硫酸介質中電流 i 與銻的濃度 C 的關係

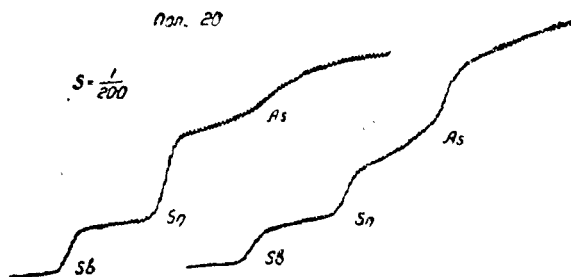
As ³⁺ 的濃度 (N)	電流計的靈 敏度	得到的電流 i (μA)	計算的電流 i (μA)	相對誤差 %
0.0025	1/50	1.76	np.чт.	—
0.00150	1/50	1.05	1.126	-6.7
0.00128	1/50	0.910	0.902	+0.9
0.00102	1/20	0.756	0.754	+0.2
0.00089	1/20	0.640	0.626	+2.2
0.00066	1/20	0.476	0.469	+2.6
0.00045	1/10	0.312	0.316	-1.2
0.00030	1/10	0.206	0.210	-1.9

我們對 Sn Sb 和 As 電極反應之特性的研究將另文發表。

Sn Sb 和 As 共同存在時的測定。

在研究砷副族元素分別的極譜測定的條件以後，我們轉到它們共同存在時的測定。

在試驗硫酸性溶液 (10N) 以後，我們得到鎢和碲的分別的



4

波。從稀硫酸 (0.5N) 中, Sn Sb 和 As 給出良好明顯的分別的波。而且在這種情況下, 砷的三個波是看不到的。

這介質的缺點在於看不出溶液中銻和錫的濃度和波高之間的比例。當硫酸濃度增加時, 銻和錫雖然較為安定, 但就這種情況下, 在這個還原電位時砷的第一個波 (穩定的) 向正的方向移動結果與錫波重疊。所以不可能用硫酸作介質。

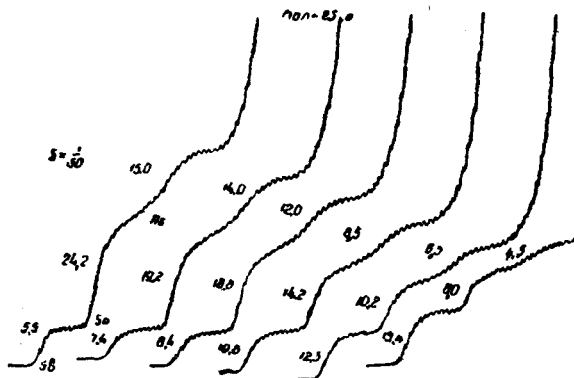


圖 5

含有被我們研究過的元素溶液在大多數的化學處理後, 鉛也將伴隨砷副族出來, 由於 Sb Sn 和鉛的還原電位相近, 是很明顯的不利。所以, 對這些元素在共同存在時的測定, 我們試驗了酒精硫酸溶液, 在其中所有的鉛將成沉澱。在上述的介質中測 Sb 和 Sn Sb 和 As^{3+} As^{5+} 和 Sn^{++} 三種共存 (圖 5) 的試樣, 我們得到了令人滿意的結果 (表 7)

表7 在硫酸酒精介質中 Sn Sb 和 As 在共同存在時的波高
(檢流計的靈敏度^{1/50})

Sb ³⁺ 的濃度 (N)	波 高		相 對 誤 差 %	Sn ²⁺ 的濃度 (N)	波 高		相 對 誤 差 %
	求得的 (mm)	計算的 (mm)			求得的 (mm)	計算的 (mm)	
0.00103	5.5	np.ct.	—	0.00443	24.2	25.2	-4.0
0.00137	7.4	7.3	-1.5	0.00393	19.2	21.0	-8.7
0.00162	8.4	8.61	+2.3	0.00316	18.8	18.1	+3.8
0.00195	10.6	10.4	-1.8	0.00242	14.2	13.8	+3.0
0.00226	12.5	12.1	+3.3	0.00179	10.2	np.ct.	—
0.00200	10.8	10.7	+0.9	0.00141	8.21	8.1	+1.3
0.00339	17.0	18.0	-5.5	0.00233	4.01	13.3	+6.2
0.00391	20.5	20.6	-0.6	0.00172	0.7	9.8	+9.2
0.00440	23.0	28.5	-2.0	0.00135	8.3	7.7	+7.8
0.00244	13.4	13.0	+3.2	0.00110	6.8	6.3	+7.8

As ³⁺ 的濃度 (N)	波 高		相 對 誤 差 %
	求得的(毫米)	計算的(毫米)	
0.00116	15.0	np.ct.	—
0.00097	14.0	12.6	+10.3
0.00083	12.0	10.8	+10.8
0.00063	8.5	8.2	+3.5
0.00047	6.5	6.1	+6.6
0.00037	4.5	4.8	-6.2
0.00125	15.6	16.1	-3.7
0.000705	11.5	11.7	-1.8
0.000705	9.8	9.2	+6.7
0.00085	8.0	7.2	+5.3

在上述元素的定量測定時，必須在試料處理之後，所得的溶液，迅速作極譜分析。否則按錫來說可能得到較低的結果，這是因為兩價錫在空氣中很不穩定的緣故。至於 Sn 和 As，試驗證明，它們的溶液在一個月之內仍十分安定。

我們所提出的上述元素的分析法，已由國立應用化學研究所（Гипх）〔4〕很成功的應用在生產溶液的分析上。

結 論

1. 砷副族元素的極譜分別的定量測定的研究。

2. 我們得出了 Sb Sn 和 As 在同時存在時，可以在酒精硫酸介質中進行定量的測定（1份 5N 硫酸 + 1份乙醇 + 3~4 滴 1% 的動物膠）。

董紹俊 譯自分析化學雜誌（1948）三卷 二期

¹Suchy, Coll. of Czech. Chem. Com. 143, 213(1931).

²Cozzi, Ann. Chim. applicata, 442 (1934). ³Beyrly, Rec. Trav. Chim. 46, 514 (1925). ⁴Г. А. Серышев, Отчет ГИПХ за 1945 г.

極譜法陽離子之系統分析

■ 銅副族，砷副族與鐵副族元素共同存時之測定

國家紅旗勞動勳章實用化學研究所，

M. A. 波而特怒夫、A. A. 科滋怒娃 共著

研究系統分析程序之主要方法在於選擇介質，用它可以調節各種離子之還原電位。這一點可以由於適當的絡合物或不被還原的化合物的生成而實現。

在着手敘述我們所研究出上述副族的元素的譜分析圖解前，我們認為引出一些我們研究所得的以及文獻上的數據所組成的，在各種不同介質溶液中上述元素的 $E_{1/2}$ 表是有好處的。（表1）

由表1所引的數據看來，砷副族元素可以從硫酸乙醇介質溶液取出部份溶液來測定，在這樣的介質溶液中，銅副族及鐵副族元素是不還原的。

銅副族、砷副族、和鐵副族陽離子用極譜法之系統分析圖解

將含 Cu, Bi, Cd, Pb, As, Sb, Sn, Cr, Al 與 Fe 之鹽酸溶液移入容量瓶中並稀釋主刻度，

			↓ 取部份溶液（5~10毫升）從滴管中加入氨，至有氨的氣味為止，再加2~3滴動物膠以測定 Cu 及 Cd。
		↓	取部分溶液（5~10毫升）加硫酸與乙醇之等量混合物（1:1），用氫氣去除溶液中之氧氣以測定 As Sb Sn。

↓
取部分溶液（5~10毫升）用鹼中和，在有亞硫酸鹽存在的鹼性溶液中測定鉛。

↓
取部份溶液（20~30毫升）加熱，以硫化氫沉澱出所有硫化物，此後向溶液內添加數滴 0.5N 氯化汞以去除 H_2S ，稀釋溶液至刻度（50毫升容量瓶）取澄清溶液10毫升（沉澱無須過濾），加 $CuCl_2$ 並中和至 $PH=4$ （0.01% 甲基橙或 1 份 0.1% 甲基橙與 2 份 0.25% 磺化靛藍鈉混合指示劑）去除氧氣以測定 Cr 與 Al 。

↓
取部分溶液加過量的 40% 鹼。將沉澱濾去，洗滌並將溶液稀釋至刻度。將此溶液分為二等分，用一份在氨溶液中測定 Cd 。另一部分試液加酒石酸鉀鈉與過量之 Na_2SO_3 加熱，以使 Fe^{3+} 變為 Fe^{2+} 然後於酒石酸鉍溶液中測定， Bi ， Cd ， Fe^{2+} 。

表 1

元 素	$E_{\frac{1}{2}}$ (於 酸性溶液中)	$E_{\frac{1}{2}}$ (於鹼 性溶液中 (KOH或NaOH))	$E_{\frac{1}{2}}$ (於 中性溶液中)	$E_{\frac{1}{2}}$ (於 酒石酸鉍 溶液中)	$E_{\frac{1}{2}}$ (於氨溶 液中)	$E_{\frac{1}{2}}$ (於 硫酸乙醇 溶液中)	$E_{\frac{1}{2}}$ (於緩 ○溶液中 PH=4.2)
$Cu^{2+} \rightarrow Cu^{+}$	難於測定	-0.14	+0.09	-0.23	-0.273	不還元	—
$Cu^{+} \rightarrow Cu$	不易測定	不易測定	—	-0.59	-0.35	—	—
Bi	-0.04	-0.35	—	-0.79	—	—	—
Pb	-0.41	-0.80	-0.46	-0.55	—	—	—
Cd	-0.58	-0.80	-0.60	-0.91	-0.73-0.80	—	—
Al	液不安定	不還元	不易測定	不還元	—	—	-1.70-1.60
$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$	-0.78	-1.9	不易測定	不還元	—	—	-0.94-0.96
$Cr^{3+} \rightarrow Cr$	不易測定	不易測定	-1.42	不還元	—	—	-1.59
$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$	+0.14 +0.13	—	—	-0.04	—	—	—
$Fe^{3+} \rightarrow Fe$	不易測定	-1.56	-1.33	—	—	—	—
As	I -0.65	不還元	—	—	—	I -0.64	—
	II -0.82	—	—	—	—	II -0.88	—
	III -0.88	—	—	—	—	III -1.15	—
	IV -1.33	—	—	—	—	—	—
Sb^{3+}	-0.21 -0.29	-0.21	-1.13	—	—	-0.27	—
Sn^{2+}	-0.45	-1.15	-0.47	—	—	-0.48	—

* 黑體數字是我們的實驗數據