

М. В. Дарбинян и А. Е. Наринджян

## О иодометрическом методе определения сульфидной серы

Кислотно-растворимую сульфидную серу в рудах, минералах, сплавах и в других продуктах определяют методом отгонки [1]; для этого исследуемое вещество обрабатывают соляной кислотой и выделившийся сероводород улавливают смесью уксуснокислых солей кадмия и цинка. Определение заканчивают или весовым методом (осадок сульфидов кадмия и цинка переводят в сульфид меди и прокаливанием превращают в окись меди, количество серы вычисляют по эквиваленту  $\text{CuS} \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{S}$ ), или объемным методом (сульфиды кадмия и цинка в присутствии соляной кислоты обрабатывают раствором иода, а избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия).

В наших исследованиях часто приходилось работать как с чистыми сульфидами металлов, так и с сульфидными минералами и рудами. При проведении определения в них кислотно-растворимой сульфидной серы общепринятым методом отгонки результаты анализов получались не точные. При завершении анализов весовым методом результаты обычно получались завышенные, что можно объяснить неполным окислением сульфида меди и образованием некоторого количества сульфата меди; в случае же объемного метода результаты получались заниженные, что объясняется нижеследующим:

1. При обработке сульфидов кадмия и цинка иодом и соляной кислотой часть выделившегося сероводорода не успевает окисляться иодом и улетучивается.

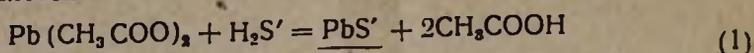
2. Взаимодействие сульфидов кадмия и цинка с иодом и соляной кислотой не полное, так как некоторая часть сульфидов обволакивается выделившейся серой, образуя комки\*. Образование таких комков наблюдается особенно в солянокислой среде, больше всего при больших содержаниях сульфидной серы.

3. Поглощение сероводорода в одном поглотительном сосуде иногда не полное, и требуется включить в систему два и больше поглотителей, что загромождает установку.

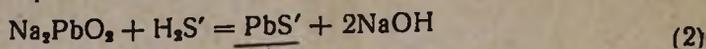
Учитывая указанные недостатки, нами разработаны более приемлемые варианты иодометрического определения сульфидной серы. Метод основан на выделении сульфидной серы в виде сероводорода воздействием на пробу соляной кислотой, с последующим поглоще-

\* Если их растереть и подействовать соляной кислотой, то выделится заметное количество сероводорода.

нием его водным раствором уксуснокислого свинца, подкисленным уксусной кислотой:



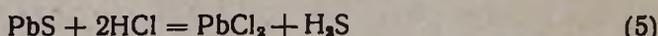
или водным раствором плюмбита натрия



В отличие от цинк-кадмиевого поглотителя [1], поглощение сероводорода указанными поглотителями происходит полностью. Даже при очень больших содержаниях сульфидной серы проскока сероводорода вовсе не наблюдается. После поглощения сероводорода уксуснокислым свинцом или плюмбитом натрия анализ заканчивают обработкой раствора суспензии сульфида свинца раствором иода [2]:



При такой последовательности анализа, как показали наши эксперименты, сера выделяется не в виде комков, а в виде мелкой суспензии\*, что устраняет обволакивание сульфида свинца серой. Таким образом, окисление сульфидной серы иодом при таком способе анализа осуществляется не через промежуточную реакцию образования сероводорода [1]



а взаимодействием суспензии сульфида свинца с иодом (3 и 4). При этом, как показано ниже, окисление ионов  $\text{S}^{2-}$  происходит уже при столь малых их концентрациях, что связывание ионов  $\text{H}^+$  и образование сероводорода невозможно.

Протекание реакций (3 и 4) обусловлено большой разностью в нормальных потенциалах между  $\text{I}_2/2\text{I}^-$  ( $\epsilon = +0,54\text{b}$ ) и  $\text{S}^0/\text{S}^{2-}$  ( $\epsilon = -0,51\text{b}$ ) и необходимой концентрацией  $\text{S}^{2-}$  в водной суспензии сульфида свинца.

$$\text{ПР}_{\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6,8 \cdot 10^{-29}. \text{ Отсюда } [\text{S}^{2-}] = \frac{6,8 \cdot 10^{-29}}{[\text{Pb}^{2+}]}, \text{ но}$$

$$\text{так как } [\text{Pb}^{2+}] = [\text{S}^{2-}], \text{ то } [\text{S}^{2-}] \text{ (в водной суспензии PbS)} = \sqrt{\text{ПР}_{\text{PbS}}} = \sqrt{6,8 \cdot 10^{-29}} = 8,5 \cdot 10^{-15} \text{ г-ион/л.}$$

В 5% растворе поглотителя (плюмбита натрия или уксуснокислого свинца)  $[\text{Pb}^{2+}] \approx 0,132 \text{ г-ион/л}$ , а после осаждения PbS оставшаяся концентрация  $[\text{Pb}^{2+}] \approx 0,066 \text{ г-ион/л}$  (50% от первоначальной концентрации).

\* Особенно при поглощении сероводорода плюмбитом натрия.

Если степень диссоциации соли такого типа  $\approx 0,7$ , то  $[Pb^{2+}]$  (от избытка поглотителя)  $\approx 0,066 \cdot 0,7 \approx 4,6 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л.

Отсюда в водной суспензии сульфида свинца при содержании некоторого избытка  $Pb^{2+}$  (0,066 г-ион/л)

$$[S^{2-}] \approx \frac{6,8 \cdot 10^{-29}}{4,6 \cdot 10^{-2}} \approx 1,5 \cdot 10^{-27} \text{ г-ион/л.}$$

В отличие от этого, при отделении  $PbS$  фильтрацией и растворением в кислоте сера выделяется в виде сероводорода (5), и  $[S^{2-}]$  в растворе заметно повышается. Так, сероводородная кислота очень слабая ( $\alpha = 0,07$ ) и концентрация  $S^{2-}$  в ней (в насыщенном  $H_2S$  водном растворе) равна  $1,2 \cdot 10^{-15}$  г-ион/л:

$$K_{H_2S}^1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 5,7 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{H_2S}^2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1,2 \cdot 10^{-15}$$

Практически  $[H^+] \approx [HS^-]$  и в последнем уравнении их можно сократить. Следовательно:

$$[S^{2-}] \approx K_{H_2S}^2 \approx 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ г-ион/л.}$$

Обычно окисление сероводорода иодом осуществляется в солянокислом растворе. При этом ионы водорода, как одноименные, заметно подавляют диссоциацию сероводородной кислоты, и концентрация  $S^{2-}$  в солянокислом растворе сероводорода понижается:

$$K_{H_2S}^1 \cdot K_{H_2S}^2 = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 6,8 \cdot 10^{-23}$$

В насыщенном водном растворе  $H_2S$  концентрация последней  $\approx 10^{-1}$  моль/л. В 0,3 м растворе соляной кислоты, насыщенном  $H_2S$ , концентрация  $H^+ = 3 \cdot 10^{-1}$  г-ион/л; отсюда  $[S^{2-}] = 0,76 \cdot 10^{-22} = 7,6 \cdot 10^{-23}$  г-ион/л. Таким образом из сказанного следует, что концентрация  $S^{2-}$  в водной суспензии сульфида свинца меньше, чем в солянокислом растворе. Ее количественное окисление иодом практически вполне осуществимо, вследствие чего потери сульфидной серы в виде сероводорода вовсе устраняются и значительно повышается точность метода. Полученные данные по анализам сульфидной серы по описанному методу приведены в таблицах 1, 2 и 3.

Из данных таблицы 1 следует, что оба поглотителя дают хорошо воспроизводимые результаты. Относительные ошибки не превышают  $\pm 1,06-1,09\%$ . При больших содержаниях сульфидной серы в анализируемом объекте из указанных поглотителей лучше применять плюмбит натрия.

Для проверки точности метода анализа проведены также классическим методом определения общей серы [3]. В качестве пробы для анализов взяты сульфид свинца, осажденный сероводородом и естест-

Таблица 1

## Иодометрическое определение серы в трехсернистой сурьме

П о г л о т и т е л ь							
Уксуснокислый свинец				Плюмбит натрия			
Содержание S в навеске в мг		Ошибка		Содержание S в навеске в мг		Ошибка	
вычислено	получено	абсол. в мг	относ. в %	вычислено	получено	абсол. в мг	относ. в %
28,30	28,10	-0,20	-0,70	29,30	29,20	-0,10	-0,34
28,30	28,20	-0,10	-0,35	29,00	29,00	0,00	0,00
28,30	28,20	-0,10	-0,35	28,50	28,30	-0,20	-0,70
28,30	28,30	-0,00	0,00	27,36	27,06	-0,30	-0,09
28,30	28,60	+0,30	+1,06	28,70	28,70	0,00	0,00
28,30	28,10	-0,20	-0,70	—	—	—	—

Таблица 2

## Определение серы в сульфиде свинца

Иодометрическим методом (поглотитель уксуснокислый свинец)				Методом спекания (со смесью окиси цинка и соды)				Анализируемый материал
Содержание S в навеске в мг		Ошибка		Содержание S в навеске в мг		Ошибка		
вычислено	получено	абсол. в мг	относ. в %	вычислено	получено	абсол. в мг	относ. в %	
13,22	13,29	+0,07	+0,53	67,05	66,61	-0,44	-0,65	Сульфид свинца, осажденный сероводородом
13,22	13,22	0,00	0,00	25,55	25,55	0,00	0,00	
14,77	14,81	+0,04	+0,27	72,81	72,47	-0,34	-0,46	
26,02	25,81	-0,21	-0,81					Естеств. сульфид свинца-галенит
14,11	14,23	+0,12	+0,85					
14,59	14,46	-0,13	-0,89					

Таблица 3

## Иодометрическое определение серы в трехсернистой сурьме (поглотитель плюмбит натрия)

Содержание S в навеске в мг		о ш и б - к а		Анализируемый материал
вычислено	получено	абсол. в мг	относит. в %	
29,35	29,19	-0,16	-0,54	Сурьма трехсернистая, реактивная, чистая
28,98	29,03	+0,05	+0,17	
28,69	28,79	+0,10	+0,34	
29,29	29,34	+0,05	+0,17	Естественная трехсернистая сурьма-стибнит (тщательно отобраные под бинокуляром кристаллы)
29,59	28,47	+0,12	+0,42	
29,25	23,49	+0,26	+0,88	

венный сульфид свинца—галенит (тщательно отобранные под биноклем кристаллы).

Результаты анализов сопоставлены в таблице 2. Из приведенных данных следует, что результаты анализов, полученные разными методами, хорошо согласуются.

В таблице 3 приведены данные по анализу трехсернистой сурьмы.

Разложение пробы и поглощение сероводорода производится на установке, изображенной на рисунке 1.

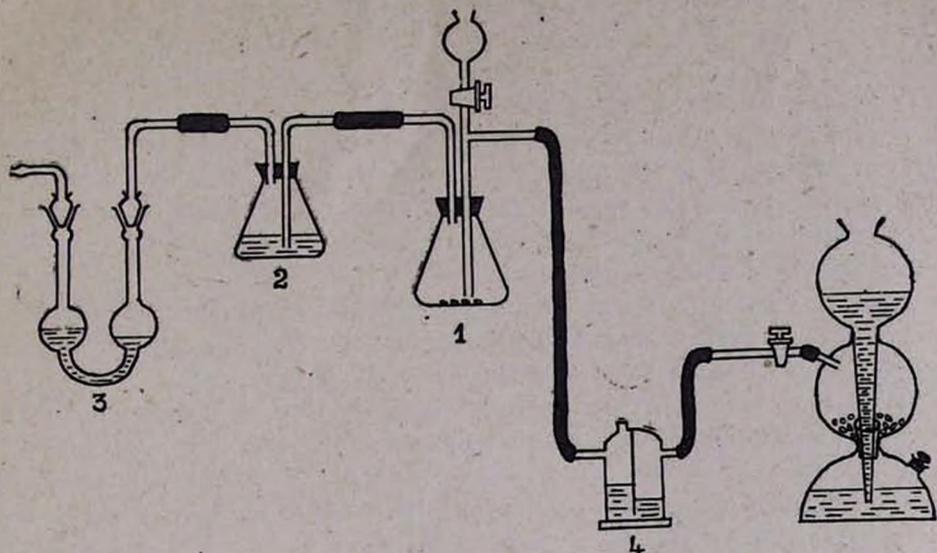


Рис. 1.

Навеску исследуемого вещества 0,1—1 г (в зависимости от содержания сульфидной серы) всыпают в реакционную колбу 1, закрывают пробкой со вставленными в нее приводящими и отводящими газ трубками и капельной воронкой для соляной кислоты. Колбу соединяют с промывной колбой 2 (содержащей 30—40 мл воды), и с поглотительным сосудом 3 (для улавливания сероводорода), наполненным 5% раствором ацетата свинца, подкисленным уксусной кислотой или раствором п्लомбита натрия\*.

К установке подключают аппарат Киппа или баллон с углекислотой. Для очистки углекислого газа его пропускают через склянку 4 с сернокислой медью. Осторожным поворотом крана капельной воронки заливают пробу соляной кислотой, нагревают и кипятят содержимое колбы (в течение 4—5 мин.). Для предотвращения засасывания воды из промывной колбы 2 в реакционную, впускают медленный ток углекислого газа. Чтобы удалить поглощенный водой сероводород,

\* К 5% раствору уксуснокислого свинца добавляют 20—25%-ный раствор едкого натра до почти полного растворения осадка гидроокиси свинца. Оставшийся небольшой осадок или муть отфильтровывают.

содержимое колбы 2 в течение 5 минут нагревают и кипятят в токе углекислого газа. Ток газа к концу кипячения несколько усиливают и выключают нагревательную плитку, оставляя колбу 2 на горячей плитке. Пропускание углекислого газа продолжают еще 5—10 минут и на этом заканчивают разложение пробы и поглощение сероводорода\*. Вследствие взаимодействия сероводорода с уксуснокислым свинцом или плюмбитом натрия в поглотительном сосуде 3 выпадает объемистый осадок сульфида свинца.

В случае применения в качестве поглотительного раствора уксуснокислого свинца к уксуснокислому раствору суспензии сульфида свинца, в том же поглотительном сосуде 3, из бюретки по порциям (2—3 мл) вливают 0,1н. раствор иода. После прибавления каждой порции иода раствор взбалтывают и ждут когда иод полностью прореагирует. Приливание иода продолжают до исчезновения черных крупинок сульфида свинца, приливают еще небольшой избыток иода и через 5—10 минут избыток последнего оттитровывают 0,1н. раствором тиосульфата натрия, приливая к концу титрования 1 мл раствора крахмала. В случае применения плюмбита натрия в качестве поглотителя раствор суспензии сульфида свинца подкисляют уксусной кислотой и анализ продолжают как указано выше.

Из вышеуказанных двух поглотителей некоторое преимущество имеет второй—плюмбит натрия: при применении последнего поглощение сероводорода протекает быстрее и даже при больших концентрациях сульфидной серы выделившаяся при окислении иодом сера не образует комков.

### В ы в о д ы

1. Разработан новый вариант сульфидно-иодометрического метода определения сульфидной серы: разложение анализируемой пробы проводится соляной кислотой, а поглощение сероводорода—уксуснокислым свинцом или плюмбитом натрия.

2. Определение сульфидной серы заканчивается иодометрическим методом;  $S^{2-}$  в водной суспензии сульфида свинца окисляется иодом, а избыток последнего титруется тиосульфатом натрия

Химический институт Академии наук

Поступило 31 X 1956

Армянской ССР

Մ. Վ. Դարբինյան և Ա. Ե. Նարինջյան

ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ԾԾՄԲԻ ՅՈՂԱՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Թթվում լուծվող սուլֆիդային ծծումբը սովորաբար որոշում են հետազոտվող նյութն աղաթթվում լուծելով և անջատված ծծմբաջրածինը կադմիումի ացեալատի և ցինկի աղերի խառնուրդի լուծույթում կլանելով:

\* Иногда для контролирования проскока сероводорода на выходные отверстие поглотительного сосуда 3 кладут фильтровальную бумагу, смоченную раствором уксуснокислого свинца.

Որոշումը վերջացնում են կամ կշռային մեթոդով՝ կադմիումի և ցինկի սուլֆիդները պղնձի սուլֆիդի և ապա պղնձի օքսիդի վերածելով, կամ ծավալային մեթոդով՝ կադմիումի և ցինկի սուլֆիդներն աղաթթվի ներկայությամբ յոդի 0,1 նորմալ լուծույթով մշակելով և ավելցուկ յոդը հետ տիրելով թիոսուլֆատի 0,1 նորմալ լուծույթով:

Մեր հետազոտությունների ժամանակ հաճախ անհրաժեշտ էր լինում աշխատել ինչպես մետաղների մաքուր սուլֆիդների, այնպես էլ սուլֆիդային միներալների ու հանքատեսակների հետ: Այդ նյութերի մեջ սովորական եղանակով սուլֆիդային ծծումբը որոշելիս արդյունքները ճիշտ չէին ստացվում՝ կշռային եղանակով արդյունքները բարձր էին ստացվում, ծավալային եղանակով՝ ցածր:

Հաշվի առնելով նշված թերությունները, մենք մշակել ենք սուլֆիդային ծծմբի որոշման ավելի ընդունելի վարիանտ: Տեսական հաշվումներով ցույց ենք տվել, որ կապարի սուլֆիդի ջրային սուսպենզիայում կլանիչ լուծույթի որոշ ավելցուկի առկայությամբ  $[S^{2-}]$  բավականին փոքրանում է, բայց նրա քանակը բավականացնում է յոդով  $S^{2-}$ -ի օքսիդացումը մինչև ազատ ծծումբը իրականացնելու համար: Սրանով վերանում է ծծմբի կորուստը ծծմբաջրածնի ձևով:

Ըստ մշակված վարիանտի անալիզի ենթարկվող նյութի քայքայումը կատարվում է աղաթթվով. անջատված ծծմբաջրածինը կլանվում է կապարի ացետատի կամ նատրիումի պլումբիտի ջրային լուծույթներով: Երկու դեպքում էլ որոշումն ավարտվում է կապարի սուլֆիդի սուսպենզիան յոդի 0,1 նորմալ լուծույթի ավելցուկով քացախաթթվի միջավայրում մշակելով և ավելցուկ յոդը նատրիումի թիոսուլֆատի 0,1 նորմալ լուծույթով օսլայի ներկայությամբ հետ տիրելով:

Կատարված անալիզի արդյունքները միանգամայն բավարարում են առաջադրված պահանջները: Մշակված վարիանտը կարելի է հանձնարարել պրակտիկայում կիրառելու համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Дымов, Технический анализ металлов. Металлургиздат, Москва, 1944.
2. М. В. Дарбинян, А. А. Арутюнян, Изв. АН АрмССР, с. ФМТЕН, 9, 23 (1956).
3. С. Ю. Файнберг, Анализ руд цветных металлов. Москва, 1953.