

М. В. Дарбинян и А. А. Арутюнян

Йодометрическое определение свинца через сульфид свинца

В литературе [1] описаны различные методы определения свинца: весовые (в виде сульфата, хромата, молибдата, двойной соли сульфата калия и свинца, оксигаллоидов, двуокиси свинца, солей органических кислот и др.), различные объемные варианты хроматного метода, колориметрические, электрометрические и другие.

Для определения свинца в рудах, минералах, сплавах и т. д. обычно после разложения пробы свинец выделяют из раствора в виде сернистой соли. При этом вместе со свинцом в осадок выпадает нерастворимый в кислотах остаток: барий, стронций, а иногда и висмут, сурьма и др. Для выделения свинца из такого осадка сернистый свинец обычно растворяют в уксуснокислом аммонии. Такой метод слишком продолжителен и не всегда протекает количественно (особенно в присутствии SiO_2 , BaSO_4 и др. примесей), что часто является причиной заниженных результатов анализа. В таких случаях вначале свинец из раствора осаждают в виде сульфида (вместе с др. металлами сероводородной группы) с дальнейшим растворением осадка и выделением свинца в виде сульфата и определением его одним из вышеуказанных методов. Предложены и другие методы выделения свинца из раствора [1].

Целью настоящей работы является разработка нового варианта выделения свинца из раствора в виде сульфида свинца и его объемно-йодометрическое определение.

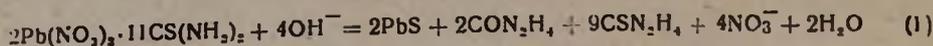
Ранее нами были предложены йодометрические методы определения кадмия [2] и сульфидной серы [3] осаждением их в виде сульфидов кадмия и свинца и йодометрическим определением.

Мар и Оле [4] выделяют свинец из анализируемого раствора тиомочевинной в виде осадка $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, растворяют его, осаждают свинец в виде хромата и определение заканчивают весовым или объемным методом. Этот метод является хотя и точным, но слишком продолжительным и трудоемким.

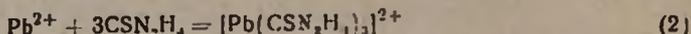
Основываясь на этих работах [2—4], для отделения свинца из анализируемого раствора мы применяли метод Мар и Оле, но дальнейшую переработку значительно упростили, сделав тем самым анализ быстрым и приемлемым для массовых определений.

Наши исследования показали, что полученный Маром и Оле осадок тиомочевинного азотнокислого свинца при нагревании в

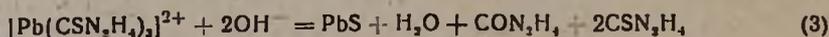
щелочной среде количественно разлагается на сульфид свинца по уравнению:



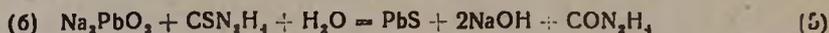
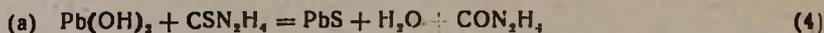
Известно, что реакция ионов Pb^{2+} с тиомочевинной протекает с образованием растворимого в воде комплекса:



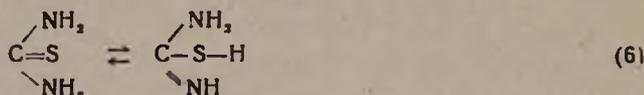
При подщелачивании и кипячении тиомочевинный комплекс свинца быстро разлагается с выделением черного осадка—сульфида свинца:



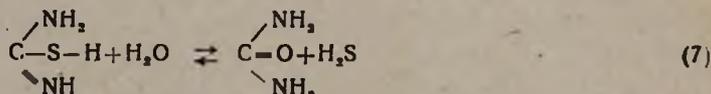
При кипячении в аммиачной или щелочной средах реакция свинца с тиомочевинной тоже протекает с выделением сульфида свинца:



Механизм осаждения сульфида свинца при этих реакциях можно представить так:



Таутомерная форма тиомочевины гидролизуется на мочевины и сероводород:

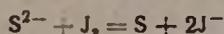
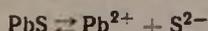


При наличии в растворе ионов Pb^{2+} ионы S^{2-} связываются в PbS , равновесие (7) смещается вправо, и при достаточном количестве тиомочевины весь Pb^{2+} выпадает в осадок в виде PbS ; далее, после тщательного промывания осадка водой, свинец определяется йодометрически [2, 3].

Экспериментальная часть

а) *Определение свинца в отсутствии мешающих ионов.* К исследуемому раствору в конической колбе добавляли раствор едкого натра в избытке (или гидроокись аммония до появления запаха аммиака) и 15%-ного водного раствора тиомочевины. Раствор кипятили до полного осаждения сульфида свинца, осадок отфильтровывали и хорошо промывали водой (проба на йод) и вместе с фильтром переводили в ту же колбу, в которой производилось осаждение, добавляли

избыток титрованного 0,1 н. раствора йода, колбу закрывали пробкой и оставляли в темном месте на 20—30 минут, время от времени размешивая для завершения реакции:



Оставшийся непрореагировавший йод титровали 0,1 н. раствором гипосульфита натрия, высчитывали количество йода, потраченного для окисления S^{2-} , и вычисляли количество свинца в растворе.

Некоторые результаты проведенных анализов даны в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Йодометрическое определение свинца из чистого раствора Pb^{2+} (осаждение PbS тиомочевинной)

Pb^{2+} в мг		О ш и б к а	
взято	получено	абсолютная в мг	относительная в %
30,98	31,22	+0,24	+0,77
30,98	31,08	+0,10	+0,32
30,87	30,81	-0,06	-0,13
30,87	30,81	-0,06	-0,13
30,93	30,64	-0,29	-0,93
10,33	10,25	-0,08	-0,78
10,33	10,28	-0,05	-0,49
5,20	5,15	-0,05	-0,96
5,20	5,19	-0,07	-1,34
3,50	3,43	-0,07	-2,00
1,50	1,46	-0,04	-3,66
1,00	0,97	-0,03	-3,00

Таблица 2

Йодометрическое определение свинца из чистого раствора Pb^{2+} (осаждение PbS сероводородом)

Pb^{2+} в мг		О ш и б к а	
взято	получено	абсолютная в мг	относительная в %
30,93	30,80	-0,13	-0,42
30,93	31,15	+0,22	+0,71
10,33	10,25	-0,08	-0,78
10,33	10,43	+0,10	+0,97
3,50	3,44	-0,06	-1,71
3,50	3,45	-0,05	-1,43
1,00	0,98	-0,02	-2,00

Приведенные в таблицах 1 и 2 данные показывают, что при непосредственном йодометрическом определении свинца из водной суспензии сульфида свинца как при осаждении PbS тиомочевинной,

так и при осаждении сероводородом получают вполне удовлетворительные результаты.

Тиомочевинный вариант определения свинца по сравнению с сероводородным имеет некоторые преимущества: не применяется ядовитый сероводород, осаждение гораздо проще, осадок сульфида свинца фильтруется и промывается быстрее. В обоих случаях при различных концентратах ошибки определения небольшие.

б) *Определение свинца в присутствии мешающих ионов.* Предварительные исследования показали, что при вышеописанном методе определению свинца мешают все те ионы, которые в тех же условиях с тиомочевинной выделяют осадки: ионы сероводородной группы и некоторые ионы группы сернистого аммония. Частично мешают также щелочноземельные металлы (Ba, Sr и частично Ca).

В присутствии мешающих ионов отделение свинца мы проводили селективным осаждением его тиомочевинной в азотнокислой среде. При этом свинец из азотнокислого раствора осаждается количественно, а все мешающие ионы остаются в растворе [4].

Ход анализа. К испытуемому раствору в конической колбе добавляли концентрированную азотную кислоту с таким расчетом, чтобы концентрация HNO_3 в растворе стала $\approx 1-2$ н. При комнатной температуре раствор насыщали кристаллами тиомочевины, после чего колбу охлаждали и оставляли на льду (20—30 мин.). Осадок $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ отфильтровывали на холоду и промывали холодной 1 н. азотной кислотой, насыщенной тиомочевинной. Промытый осадок вместе с фильтром переводили в ту же коническую колбу, добавляли гидроокись аммония до появления запаха и воды до объема ≈ 50 мл. кипятили до полного растворения белого осадка и выделения черного сульфида свинца. Осадок PbS отфильтровывали, промывали водой (проба на йод), переводили вместе с фильтром в ту же колбу. Определение свинца заканчивали йодометрически—так, как было описано выше. Результаты некоторых анализов даны в таблицах 3 и 4.

Из данных таблиц 3 и 4 видно, что йодометрическому определению свинца по разработанному варианту не мешают умеренные количества ионов как тяжелых, так и щелочноземельных металлов. Определению не мешает также присутствие кремнезема.

Наш вариант мы успешно применяли для определения свинца в рудах и сплавах (табл. 5).

Ход анализа. Навеску тонко измельченной руды или стружки сплава 0,1—2 г (в зависимости от содержания свинца) обрабатывали концентрированной азотной кислотой или царской водкой, выпаривали досуха, добавляли 5—10 мл 2 н. HNO_3 , и раствор при комнатной температуре насыщали тиомочевинной (кристаллы). Смесь охлаждали на льду (30—40 мин.), осадок отфильтровывали и промывали 1—2 н. раствором азотной кислоты, насыщенным тиомочевинной. Далее осадок вместе с фильтром переводили в коническую колбу, и определение свинца заканчивали так, как описано выше.

Таблица 3

Иодометрическое определение свинца в присутствии мешающих ионов (отделение Pb^{2+} в виде осадка $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CS(NH_2)_2$ и перевода в PbS)

Взято Pb^{2+} в мг	Добавлено мешающих ионов в мг	Получено Pb^{2+} в мг	О ш и б к а	
			абсолютная в мг	относительная в %
30,98	20 Cu^{2+}	31,10	+0,12	+0,38
30,98	60 .	31,18	+0,20	+0,64
30,98	100 .	31,21	+0,23	+0,74
30,98	30 Hg^{2+}	31,23	+0,25	+0,81
30,98	25 As^{5+}	31,11	+0,13	+0,42
30,98	28 Cd^{2+}	31,12	+0,14	0,45
30,98	25 Sb^{3+}	31,17	+0,19	+0,61
30,98	25 Sn^{2+}	30,87	-0,11	-0,36
30,98	100 смесь ионов сероводор. гр	31,23	+0,25	+0,81
30,98	100 .	31,19	+0,21	+0,68
30,98	95 смесь ионов гр. сульфида аммония	31,14	+0,16	+0,52
30,98	95 .	31,18	+0,20	+0,64

Таблица 4

Иодометрическое определение свинца в присутствии щелочноземельных металлов (отделение свинца в виде осадка $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CS(NH_2)_2$ и перевода в PbS)

Pb^{2+}	Взято в мг			Получено Pb^{2+} в мг	О ш и б к а	
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}		абсолютная в мг	относительная в %
30,93	40,0	—	—	31,32	+0,30	+1,26
30,93	40,0	—	—	30,54	-0,39	-1,26
30,93	20,0	—	—	30,89	-0,04	-0,13
30,93	20,0	—	—	30,60	-0,33	-1,06
41,28	26,5	—	—	41,56	+0,28	+0,68
41,28	—	20,0	—	41,95	-0,67	-1,62
41,28	—	16,0	—	40,95	-0,33	-0,80
30,46	—	12,0	—	31,09	+0,13	+0,42
20,64	—	8	—	20,45	-0,19	-0,92
10,32	—	4	—	10,25	-0,07	-0,68
30,96	—	—	6	31,09	+0,13	+0,42
20,64	—	—	4	20,86	+0,22	+1,06
10,32	12	12	12	10,42	+0,10	+0,97

Результаты анализов свинца в рудах и сталях

Сырье	Содержание свинца в анализируемом продукте в %			Получен Pb ²⁺ в % (анализ—сульфидно-йодометрич. методом)	Разница в %	
	первонач. (анализ сульфатн. методом)	дополнительно добавлено	общее содержание свинца		абсолютная	относительная
сульфидная свинцовая руда	10,45	—	10,45	10,52	+0,07	+0,67
	10,45	—	10,45	10,52	+0,07	+0,67
	10,45	—	10,45	10,36	-0,09	-0,86
	10,45	3,02	13,47	13,58	+0,11	+0,82
сталь	0,40	—	0,40	0,408	+0,008	+2,00
	0,40	—	0,40	0,406	+0,006	+1,50
	0,40	0,40	0,80	0,802	+0,002	+0,25
	0,40	3,60	4,00	4,06	+0,06	+1,50
	0,40	15,60	16,00	15,70	-0,30	-1,87

Выводы

1. Разработан новый вариант йодометрического определения свинца тиомочевинной или сероводородом после осаждения его в виде сульфида.

2. В присутствии мешающих ионов свинец первоначально селективно выделяли тиомочевинной в виде осадка $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11CS(NH_2)_2$ с дальнейшим переводом его в сульфид и йодометрическим определением. При таком методе переработки умеренные количества ионов группы сероводорода, сульфида аммония и щелочноземельных металлов не мешают определению свинца.

3. Метод применим для определения свинца в рудах и сталях.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 14 IV 1959

Մ. Վ. Դարբինյան և Ա. Ա. Հարությունյան

ԿԱՊԱՐԻ ՅՈՒԱՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԿԱՊԱՐԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կապարի որոշումը կատիոնների, ծծմբաջրածնի խմբի, հողալկալիական մետաղների և ուրիշ իոնների ներկայությամբ կատարվում է դժվարությամբ, քանի որ, այդ իոնները որոշ չափով խանգարում են նրա կշռալին և ծավալալին որոշմանը:

Կապարի որոշման համար մենք օգտագործել ենք կադմիումի [2] և սուլֆիդալին ծծմբի [3] որոշման մեր մշակած եղանակները:

Աշխատանքը կատարել ենք երկու ուղղությամբ՝

1. Կապարի որոշումը մաքուր լուծույթներում կատարել ենք կապարը նախօրոք սուլֆիդի ձևով նստեցնելով (թիոմիդանյութով կամ ծծմբաջրածնով) և կապարի սուլֆիդի շրջին սուսպենզիայի տիրումով սուլֆիդա-լողամետրիկ մեթոդով [2, 3]: Ստացված արդյունքներն ամփոփված են 1 և 2 աղյուսակներում: Բերված տվյալները պարզ կերպով ցույց են տալիս, որ կապարի սուլֆիդա-լողամետրիկ մեթոդը լավ արդյունք է տալիս:

2. Մշակել ենք կապարի որոշման սուլֆիդա-լողամետրիկ նոր վարիանտ՝ ինչպես խանգարիչ իոնների ներկայութամբ, այնպես էլ հանքաքարերի ու ձուլվածքների մեջ:

Այս վարիանտում կապարը խանգարիչ իոններից բաժանել ենք օգտվելով Մարի և Օհլի [4] մշակած եղանակից, այն է՝ կապարը ազոտական թթվի միջավայրում նստեցրել ենք որպես $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 11\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, անջատված նստվածքը վեր ենք ածել կապարի սուլֆիդի, և անալիզը ավարտել ենք կապարի որոշման սուլֆիդա-լողամետրիկ եղանակով: Մշակված վարիանտը հաջողությամբ կիրառել ենք կապարի որոշման համար ինչպես խանգարիչ իոնների ներկայութամբ (աղյուսակ 3 և 4), այնպես էլ հանքաքարերի ու պողպատների մեջ (աղյուսակ 5): Ստացված արդյունքները միանգամայն զսնայուցիչ են, և մեթոդը կարելի է համեմարարել զանազան խառնուրդներում հանքերում և ձուլվածքներում կապարի որոշման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу. ГИТИХЛ, Москва, 1957; С. Ю. Файнберг, Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, Москва, 1953.
2. М. В. Дарбинян, А. А. Арутюнян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ 9, 2, 23. (1956).
3. М. В. Дарбинян, А. Е. Наринджян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 117. (1957).
4. С. Mahr, H. Ohle, Z. anorg. allg. Ch. 234, 3, 22 (1937).