

苹果酸和甘油酸对锡(IV)的隐蔽 及锡的螯合滴定

陈永兆 李文义 陈兴锦

(化学系)

锡(IV)易于水解,在酸性介质中与乙二胺四乙酸二钠盐(以下简称EDTA)络合相当稳定,但螯合物的稳定常数还未测得,一般是用回滴法滴定。锡的隐蔽有提出用2,3-二巯基丙醇^[1]或2,3-二巯基丙烷磺酸钠^[2,3],隐蔽后作钙和镁或镉和铋的滴定。И.М.Юрист^[4]曾以酒石酸隐蔽锡(IV)而作铅、锌、镉或铜的滴定。J. Dubsky^[5]以氟化钪隐蔽锡(IV)而滴定锡(II),而L.J. Ottendorfer^[6]则以氟化钠置换出与锡络合的EDTA而作锡的间接滴定。直至目前为止,能作锡的隐蔽剂为数不多,锡的螯合滴定尚未有充分研究。在初步试验中,我们发觉 α -羟基羧酸中如苹果酸($\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$)和甘油酸($\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$)对易于水解的元素如钪、铋、锡、钛、锑等有相当强的络合能力,但在酸性溶液中只能隐蔽锡(IV)(锡(II)只能部分隐蔽)、钛(IV)和锑(V)。在硷性溶液中可能隐蔽铁、铝和锰。本文着重介绍以苹果酸和甘油酸隐蔽锡(IV)的研究成果。两种羟基羧酸对铅、锌、镉、铜、钴、镍、等络合极弱、无隐蔽作用。试验证明,在有上述离子的溶液中,以EDTA络合后,用苹果酸或甘油酸能将络合锡的EDTA定量地置换出来,这样大大提高滴定锡的选择性。曾应用此法作锡基或铅基合金中锡的测定,方法快速而又相当准确。

实 验 和 讨 论

I. 试剂及仪器

(1) 0.05M EDTA溶液:按常法以铬黑T为指示剂,用标准氧化锌溶液标定。

(2) 0.05M标准锡溶液:取一定量的四氯化锡溶液(含浓盐酸7—10%),加入过量的EDTA,在pH5.5以二甲酚橙为指示剂,用标准铅溶液滴定剩余的EDTA。从实际消耗的EDTA计算锡的含量。

(3) 0.05M标准铅溶液:按常法以二甲酚橙为指示剂,用标准EDTA溶液标定。

(4) 其他离子溶液如锌、镉、铋、铜、钴、镍等为0.1M.,用硝酸盐或氯化物配

制，以适当配合滴定直接或回滴法确定其浓度。

(5) 10%苹果酸溶液：DL-Malic Acid，4级品，L.P.C.分装，上海市向群中学化学试剂厂出品。试剂含铁量高，参考Lange and Klein^[7]法精制——将苹果酸溶于热的丙酮中（10克苹果酸约用50毫升），乘热过滤。在热滤液中加入四氯化碳至有明显分层为止（每10克苹果酸约需30毫升）。冷却并放置24小时以上（时间愈长，结晶愈完全），用布氏漏斗过滤，并以少许四氯化碳洗涤结晶，在90-100°C下干燥2小时（必要时可重结晶一次）。以10克精制苹果酸溶于100毫升冰水中，用氨水调至pH5.5间待用。

(6) 10%甘油酸溶液：取10毫升甘油酸（上海试剂厂出品）溶于100毫升水中，用氨水调至pH5.5间待用。经试验，甘油酸含有痕量铁，但每次滴定前加入少许抗坏血酸，则不影响终点，故未作纯化。

(7) 醋酸-醋酸钠缓冲溶液：溶解174克醋酸钠于小量水中，加入6毫升冰醋酸，稀释至1升，以pH计并用氨水调至所需的pH值。

(8) 0.5%二甲酚橙溶液。

(9) 24-T型pH计，上海雷磁仪器厂出品。

(10) 本试验所用的试剂，除说明外，均为国产分析纯品。所用的水是以一次蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂的去阳离子水。

Ⅰ. 以苹果酸或甘油酸隐蔽锡(IV)的试验

经初步试验，确定苹果酸或甘油酸对铅、锌、镉等离子未有隐蔽作用，因此以滴定铅为参考而试验隐蔽锡(IV)的条件。经试验后确定如下步骤：

加10毫升苹果酸或甘油酸于含有一定量铅和锡的溶液中，以40毫升水稀释。以2,4-二硝基苯酚为指示剂（2,4-二硝基苯酚为单色酸硷指示剂，pH<2.6时为无色4.6时为黄色），先用1:4氨水中和至溶液的黄色消失较慢，继用饱和醋酸钠溶液调至黄色。加入10毫升醋酸盐缓冲液，少量抗坏血酸和2滴0.5%二甲酚橙溶液。用0.05M EDTA溶液滴定至黄色终点。

结果列于表1和表2。

表1. 以苹果酸隐蔽锡(IV)后滴定铅的结果

pH值	锡(IV)加入量 毫克	铅加入量 毫克	铅测得量(b) 毫克	误差	
				毫克	%
4.95(a)	44	80.75	80.75	—	—
	55		80.78	+0.03	+0.04
	66		80.78	+0.03	+0.04
	77		80.84	+0.09	+0.11
	88		80.81	+0.06	+0.08
	99		80.78	+0.03	+0.04
	110		81.01	+0.36	+0.45

5.45(a)	110	80.75	80.81	+0.06	+0.08
	121		80.78	+0.03	+0.04
	132		80.71	-0.04	-0.05
	143		80.75	0	0
	154		80.72	-0.03	+0.04
	165		80.75	0	0
	175(c)		80.78	+0.03	+0.04

附注: (a)此值为滴定后用pH计测得, 滴定前加入 pH5 和 pH5.5 的缓冲溶液

(b)均为两个滴定结果的平均值

(c)有175毫克的锡时, 终点比其他的差, 加入大至15毫升苹果酸, 无多大好处。

表 2 以甘油酸隐蔽锡(IV)后滴定铅的结果

锡(IV)加入量 毫克	铅加入量 毫克	铅测得量 毫克	误差	
			毫克	%
10.4	75.01	75.06	+0.05	+0.07
20.8		75.06	+0.05	+0.07
31.2		75.11(a)	+0.10	+0.14
41.6		75.04(a)	+0.03	+0.04
52.0		75.08	+0.07	+0.10
62.4(b)		74.92	-0.09	-0.17

附注: (a) 4个滴定结果的平均值, 余为2个结果的平均值

(b)有62.4毫克的锡, 终点不够敏锐, 如不熟练, 不易判断终点

(c)滴定后测得的pH值从4.8到5.6都有。pH 5 以下终点为橙黄, 以pH5.4—5.5 最明显, 终点黄色。有30毫克以上的锡, 滴定时的pH均在5.4之间。

从试验结果看来, 不论用苹果酸抑甘油酸, 滴定时的pH值以5.5左右为宜, 既能隐蔽较多量的锡, 也能使滴定铅的终点明显。

锡易水解, 故调节pH时要得当, 倘一經水解, 实验便告失败。宜先用氨水中和大部份的酸, 再用饱和醋酸钠调节。2,4-二硝基苯酚为单色指示剂, pH>4.6时呈黄色, 正适合本实验用, 因能指示出所需的pH值, 而颜色又不影响滴定。全用醋酸钠中和, 可避免锡有水解之虞, 但醋酸盐对铅亦有络合能力, 过多时会使得滴定铅的终点拖长, 影响颇大。故以先用氨水中和溶液中大部的酸然后以饱和醋酸钠溶液调节pH才为适当。

从表1和表2的结果看来, 苹果酸比甘油酸对锡(IV)有更强的络合能力。在pH5左右, 苹果酸能隐蔽约100毫克的锡, 但在pH5.5时, 可提高至150毫克左右。至于甘油酸在pH5.5间只能隐蔽50毫克的锡, 有60毫克的终点已不明显了。

但总的說来, 两种 α -羟基羧酸对錫(IV)有相当强的絡合能力, 能隐蔽每100毫升中有50毫克的錫已足应付一般滴定了。

两种羟基羧酸(苹果酸需經純化)有痕量的鉄(III)存在, 滴定前宜加入少許抗坏血酸, 使終点不受响影。

II. 鉛、鋅、鎘、鉍、銅、鈷、鎳等存在下錫的滴定——以苹果酸或甘油酸置換出与錫(IV)絡合的EDTA。

从上实验, 肯定了苹果酸或甘油酸能隐蔽大量的錫(IV), 从而証明它們对錫有很强的絡合能力。試驗指出它們能将与錫絡合的EDTA定量地置換出来, 使能在有鉛、鋅等离子下間接滴定錫。經試驗制訂如下步驟:

加一定量的0.05MEDTA溶液(12—25毫升)于含有已知量的錫(IV)和鉛、鋅、鎘等离子溶液中。如上法以2,4-二硝基苯酚为指示剂, 用氨水及飽和醋酸鈉溶液調至黄色。加入10毫升pH5.5的緩冲溶液和2滴二甲酚橙溶液。用0.05M 鉛溶液滴定剩余的EDTA至紫紅色終点(称为第一終点, 不用記錄讀数), 并加入半滴EDTA溶液以消除微过量的鉛。繼加入10毫升苹果酸或甘油酸和过量的硝酸鉛溶液(比苹果酸或甘油酸置換出的EDTA約多5毫升)。放置15—20分钟。加入少許抗坏血酸, 10毫升緩冲溶液和1—2滴二甲酚橙溶液, 用EDTA滴定至純黄色終点(称第二終点)。从置換出的EDTA計算出錫的含量。

結果分別列于表3和表4。

以苹果酸或甘油酸置換出与錫絡合的EDTA, 表观上似可用标准硝酸鉛溶液滴定, 但試驗說明是不可能的。因为EDTA与苹果酸或甘油酸同时竞争夺取錫(IV)离子, 使置換反应不能进行到底。以鉛溶液滴定时, 紫紅色出現后搖动下又轉回黄色, 虽反复滴定, 不易获得正确終点。因此本法以加入苹果酸或甘油酸后, 繼加入过量的硝酸鉛溶液, 并放置15—20分钟, 使錫与苹果酸或甘油酸絡合后, 釋出的EDTA又与鉛絡合, 經一段反应時間, 溶液中只有剩余的鉛, 才以EDTA滴定, 終点就极明显了。滴定仍以維持在pH5.5左右为宜, 置換出EDTA后, 須再一次加入10毫升緩冲液, 以保証溶液的酸度变化不大, 使滴定鉛的終点良好。

如上所述, 应小心用氨水及飽和醋酸鈉溶液中和溶液的过多的酸, 避免錫的水解。但溶液中有相当量的醋酸鈉, 会与鉛絡合, 故第一个終点的紫紅色放置后会褪去。为了正确判断第一个終点, 近等当点时, 必須控制适当的滴定速度, 不能太快, 也不能間断稍久, 以中等速度逐滴加入硝酸鉛溶液, 至溶液呈現明显紅色为止。

本部分試驗先以鉛为参考离子, 即在一定量的鉛下, 加入不同量的錫, 以观察苹果酸或甘油酸利用本置換法能作錫的間接滴定的量。从表3及表4的結果, 可以看出用苹果酸能置換滴定50毫克以內(100毫升溶液中)的錫, 过多时虽用15毫升的苹果酸, 結果稍有偏低(置換不完全), 而用甘油酸能置換滴定40毫克的錫, 相对誤差都是在 $\pm 0.4\%$ 以內, 准确度相当高。此外发觉无色离子如鋅、鎘、鉍等不干

扰滴定,可容许较大量的存在。

至于铜、钴和镍等离子,由于与EDTA络合呈深颜色,不能有太多存在,否则终点难以判断。

用两种羟基羧酸,铜的含量以少于6毫克为宜,第一个终点为绿变紫蓝色,第二个终点为紫变黄绿色。钴的含量以10毫克以内为宜,由于EDTA螯合物为深玫瑰色,过多时影响第一个终点判断(黄橙变橙红色)。镍宜于8毫克以内,有10毫克时,第一个终点为绿变橙黄色,第二个终点为暗红变绿色,终点亦好分辨。

至于锑(V)既不与EDTA络合,又为苹果酸或甘油酸所隐蔽,实际不干扰滴定。

综合上述研究结果,苹果酸或甘油酸可以在较大量的铅、锌、镉、铋和锑与少量的铜、钴和镍下,定量地置换出与锡(Ⅱ)络合的EDTA,这使滴定锡的选择性提高。下节,介绍以本法作标准锡基合金或铅基合金中锡的滴定,得可靠结果,进一步验证本法的准确性。

表3 铅、锌、镉、铋、铜、钴、镍等共存下锡的滴定结果——以苹果酸置换出与锡络合的EDTA。

共存离子 (毫克)								锡加入量	锡测得量 ^(a)	误差	
Pb#	Zn#	Cd#	Bi#	Cu#	Co#	Ni#	Sb+5	毫克	毫克	毫克	%
99	—	—	—	—	—	—	—	5.72	5.73	+0.01	+0.18
99	—	—	—	—	—	—	—	17.86	17.82	-0.04	-0.23
99	—	—	—	—	—	—	—	30.94	30.95	+0.01	+0.03
99	—	—	—	—	—	—	—	49.50	49.38	-0.12	-0.29
29.7	—	—	—	—	—	—	—	57.19	56.63 ^(b)	-0.56	-0.87
29.7	—	—	—	—	—	—	—	61.87	60.98 ^(b)	-0.89	-1.41
29.7	5.8	14.2	—	—	—	—	—	12.37	12.38	+0.01	+0.09
29.7	5.8	14.2	—	—	—	—	—	18.56	18.49	-0.07	-0.38
29.7	5.8	14.2	—	—	—	—	—	24.75	24.66	-0.09	-0.36
29.7	5.8	14.2	—	—	—	—	—	30.94	30.76	-0.18	-0.58
49.5	—	—	8.4	—	—	—	—	17.16	17.04	-0.12	-0.62
49.5	—	—	—	9.6	—	—	—	17.16	17.08	-0.08	-0.41
29.7	—	—	—	—	13.8	—	—	22.88	23.05	+0.17	+0.74
29.7	—	—	—	—	—	8.7	—	22.88	22.76	-0.12	-0.52
29.7	14.5	14.2	6.3	6.4	—	—	—	16.33	16.38	+0.05	+0.31
29.7	14.5	14.2	6.3	6.4	—	—	—	22.88	22.81	-0.07	-0.35
29.7	14.5	14.2	6.3	6.4	—	—	—	27.22	27.32	+0.10	+0.37
49.5	—	—	—	—	4.6	2.9	6.1	17.16	17.20	+0.04	+0.23
49.5	—	—	—	—	9.2	5.8	12.2	17.16	17.21	+0.05	+0.26

附注: (a)所有测得量为两个滴定的平均值, (b)加入15毫升苹果酸,结果仍是偏低。

表4. 鉛、鋅、鎘、鉍、銅、鈷、鎳等共存下錫的滴定結果——以甘油酸置換出與錫絡合的EDTA.

共存离子 (毫克)								錫加入量	錫測得量	誤差	
Pb ⁺⁺	Sn ⁺⁺	Cd ⁺⁺	Bi ⁺⁺⁺	Cu ⁺⁺	Co ⁺⁺	Ni ⁺⁺	Sb ⁺⁵	毫克	毫克	毫克	%
10.4	—	—	—	—	—	—	—	10.97	10.96	-0.01	-0.09
10.4	—	—	—	—	—	—	—	21.94	21.92	-0.02	-0.10
10.4	—	—	—	—	—	—	—	37.80	37.64	-0.16	-0.42
38.3	—	—	—	—	—	—	—	12.60	12.62	+0.02	+0.16
57.4	—	—	—	—	—	—	—	12.60	12.67	+0.07	+0.55
10.4	10.5	—	—	—	—	—	—	12.60	12.58	-0.02	-0.16
10.4	21.0	—	—	—	—	—	—	12.60	12.53	-0.07	-0.55
10.4	31.5	—	—	—	—	—	—	12.60	12.48	-0.12	-0.95
—	—	5.6	—	—	—	—	—	18.90	18.80	-0.10	-0.53
—	—	11.3	—	—	—	—	—	18.90	18.85	-0.05	-0.26
—	—	22.5	—	—	—	—	—	18.90	18.80	-0.10	-0.53
—	—	28.2	—	—	—	—	—	18.90	19.03	+0.13	+0.69
—	—	—	6.3	—	—	—	—	18.90	19.00	+0.10	+0.53
—	—	—	8.4	—	—	—	—	18.90	19.00	+0.10	+0.53
—	—	—	—	3.3	—	—	—	18.90	18.98	+0.08	+0.42
—	—	—	—	6.6	—	—	—	18.90	19.30	+0.40	+2.12
—	—	—	—	—	4.6	—	—	18.90	18.86	-0.04	-0.21
—	—	—	—	—	13.8	—	—	18.60	18.86	-0.04	-0.21
—	—	—	—	—	—	2.9	—	18.90	18.80	-0.10	+0.53
—	—	—	—	—	—	8.7	—	18.90	18.75	-0.15	-0.79
18.7	10.5	5.6	4.2	3.3	4.6	2.9	12.0	18.90	18.75	-0.15	-0.79
18.7	10.5	5.6	4.2	6.6	9.2	5.8	12.0	18.90	18.80	-0.10	+0.53

IV. 錫基合金或鉛基合金中錫的滴定——以苹果酸或甘油酸置換出與錫絡合的EDTA.

称取錫基合金0.5克, 加热溶于15毫升濃盐酸和5—10毫升30%过氧化氢中。蒸发至10—15毫升以破坏多余的过氧化氢后, 倾入250毫升容量瓶中, 洗净燒杯后, 以水稀释至250毫升。取上述制备溶液10毫升, 加入一定量的EDTA后, 可按第Ⅲ部分的方法进行錫的測定。

如为鉛基合金, 每次滴定是称取0.1克的試样, 用5毫升濃盐酸, 2毫升濃硝酸和5毫升30%过氧化氢加热溶解并蒸去部分溶液后, 即可按第Ⅲ部分的方法进行錫的測定。如称样过大, 蒸发时可能有氯化鉛結晶析出, 但加入EDTA微热后, 会全部溶解。

錫的測定結果見表5。从結果看来, 以苹果酸或甘油酸将与錫絡合后的EDTA

置换出来而作锡的间接滴定,方法既快速而又准确。进一步证实苹果酸及甘油酸在整合滴定中的新用途。

表 5 锡基或铅基合金中锡的滴定结果。

标准合金牌号	原含锡量%	测 得 量 %			
		用 苹 果 酸		用 甘 油 酸	
		个别值	平均值	个别值	平均值
锡基合金, 綜字611号 Sb10.65% Cu5.93% As0.53%	82.9	82.92 82.92 82.85 82.85 82.85	82.84	82.67 82.91 83.08 82.84 83.10 83.05 83.35	83.0
锡基合金, 材字613号 Pb9.63% Sb12.86% As0.06% Cu2.48% Bi0.044%	75.0	74.91 75.02 75.02 75.02 75.28	75.05	74.80 75.40 74.90 75.25	75.11
铅基合金, 材字614号 Pb78.5% Sb14.23% Cu0.035% As0.05% Bi0.017%	7.00	6.91 6.96 6.95 6.86 6.88 6.84	6.90	7.23 6.82 7.19 7.13 6.92	7.06
铅基合金, 材字616号, Pb84.1% Sb10.42% Cu0.098% As0.35% Bi0.022%	4.82	4.77 4.71 4.74 4.72 4.65	4.72	4.81 4.69 4.53 4.66 4.62	4.66

以上标准合金为机械制造与工艺科学研究所材料研究所出品。

摘 要

本文介绍苹果酸和甘油酸作为整合滴定的新隐蔽剂,能隐蔽锡(Ⅳ)、钛和锑(锡(Ⅱ)只能部分隐蔽)。

在pH5.5間,用10毫升10%苹果酸能隐蔽150毫克以下的锡,对铅的滴定无影响。同量的甘油酸亦能隐蔽50毫克以内的锡。二者均可认为锡(Ⅳ)的良好隐蔽剂。

在有锡、铅、锌、镉、铋、铜、镍、钴和锑的溶液中,以适量EDTA将所有阳离子络合后,苹果酸或甘油酸能只将与锡络合的EDTA置换出来。用过量的标准铅溶液络合置换出的EDTA并放置15—20分钟后,可用EDTA滴定剩余的铅。从实际置换出的EDTA便可计算锡的含量。应用此法以滴定锡基合金或铅基合金中的锡,得满意结果。这提供既有高选择性而又快速滴定锡的方法。

附注:本实验由李文义和陈兴锦二同学于1963年上进行毕业论文时所作,李研究苹果酸,陈研究甘油酸,将二者研究结果合并写成此文。

参 考 文 献

- [1] F. J. Welcher, "The Analytical Uses of EDTA"
- [2] Ю. В. Рацевски, Л. А. Вольф, ЖАХ, 15,656(1960)
- [3] Л. А. Вольф, Зав. Лаб., 26,1353(1960)
- [4] И. М. Юрист, О. И. Короткова, ibid, 28,660(1962)
- [5] J. Dubský, Coll. Czech Chem. Commun., 24,4045(1959)
- [6] L. J. Ottendorfer, Chemist Analyst, 47,96(1958),
- [7] N. A. Lange and H. Kline, J. Amer. Chem. Soc., 44, 2709(1922) .