

## 隱蔽劑在螯合滴定中的应用

### V. 以苹果酸隱蔽鈦(IV)和鈦鐵矿等鈦的測定\*

陈永兆 孔聘顏 高偉深\*\* 李紹全\*\*

(化学系)

#### 摘 要

本文进一步发现苹果酸能隱蔽大量鈦(在pH5.5間),并能隱蔽鈦滴定鉄或鋁,使鈦干扰鉄或鋁的滴定得以消除。苹果酸亦能定量置換絡合鈦的EDTA,可用二甲酚橙为指示剂以硝酸鉛滴定所釋出的EDTA从而測得鈦量。不为苹果酸隱蔽的离子如 $Zr^{4+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ ( $< 2$ 毫克)、 $Mn^{2+}$ ( $< 1$ 毫克)以及 $Pb^{2+}$ 等不干扰鈦的置換滴定,使測定鈦的选择性相当高。曾用此法以測定鈦鐵矿、鈦鉄合金和鈦白粉中的鈦,結果与标准方法相符。誠为一簡便而又快速新法。此外,也发现苹果酸与乳酸(在pH5.5<sup>(2)</sup>和pH3.5<sup>(7)</sup>)以PAN为指示剂,硝酸銅为滴定剂)有相似的隱蔽鈦的能力。

在研究乳酸、苹果酸和甘油酸的隱蔽性能时,我們发现三者均隱蔽錫<sup>(7)</sup>和鈦<sup>(2)</sup>。本文证实苹果酸能隱蔽大量鈦(IV),并能定量置換Ti-EDTA螯合物的EDTA,凡不为苹果酸所隱蔽的元素如鉄、鋅、鋁、二价金属和少量鋁等不干扰鈦的滴定,使測定鈦的选择性相当高。

鋁和鈦的EDTA螯合物的隱定性相差不大,相互干扰滴定;鉄(III)与EDTA絡合較為稳定,必然干扰鈦的滴定,而大量鈦亦会妨碍鉄的滴定。Pribil等<sup>(3)</sup>以有三乙醇胺下用氢氧化鈉沉淀鈦而与鉄和鋁分离,溶解沉淀后滴定鈦。至于鈦干扰鋁的滴定,有借銅鉄試剂沉淀<sup>(4)</sup>或氯仿萃取<sup>(5,6)</sup>分离鈦(和鉄)然后滴定鋁,今用苹果酸以隱蔽鈦,使不用分离就能滴定鉄或鋁,更可作鉄鈦的連續滴定,这使方法較為簡便。曾試以苹果酸置換滴定鈦鐵矿、鈦鉄合金和鈦白粉中的鈦,方法快速而又相当准确,似比經典的氧化还原法簡單。

本文于1965年8月15日收到。

\* 第Ⅱ报見《化学学报》1965年第5期;第Ⅲ、Ⅳ报待发表。

\*\* 1964年毕业生。

## 實 驗 部 份

### (一) 試劑與儀器

(1) 標準硫酸鈦溶液：每毫升含鈦約 2 毫克。取二水合草酸鉀鈦(分析純，英國 B.D.H.) 14.8 克，加入 1:1 硫酸 120 毫升；煮沸至無氣泡發生為止，過濾後以水稀釋至 1 升。取部分試液(約 10 毫克鈦)並加入 2 毫升 30% 過氧化氫和過量 EDTA，調至 pH 5.5 後，以硝酸鉛溶液作回滴法標定。曾以銅鐵試劑重量法比較，相對誤差在 0.1% 內。

(2) 0.04M 鐵(III)溶液：以九水合硝酸鐵配制並用標準 EDTA 溶液標定。

(3) 標準鋁溶液：每毫升含鋁約 2 毫克以 2 克金屬鋁條(99.9%)溶于 10—20 毫升的 50% 氫氧化鈉中，以硝酸中和至 pH 1—2 後稀釋至 1 升。

(4) pH 5.5 六次甲基四胺緩沖液：取 200 克固體溶于 1 升水中，在 pH 計上調至所需 pH 值。

(5) 其餘所用的 10% 蘋果酸溶液及蘋果酸的精制方法，標準 EDTA、硝酸鉛、二甲酚橙及其他離子溶液與所用儀器等與文獻<sup>[1a]</sup>相同。

### (二) 以蘋果酸隱蔽鈦(IV)的試驗

取一定量的鈦溶液，加入 20 毫升 10% 蘋果酸溶液，15 毫升 0.05M EDTA 和 30 毫升水。以 1:1 氫水在 pH 計上調至 pH 5.5，加入 10 毫升 pH 5.5 的六次甲基四胺緩沖液和六滴 0.4% 二甲酚橙溶液。以 0.05M 硝酸鉛溶液滴定溶液中的游離 EDTA 至黃色變為紫紅色。終點明顯，滴定後的總體積為 100—120 毫升。結果列於表 1。

表 1. 以蘋果酸隱蔽鈦的試驗  
(每次滴定加入 15.25 毫升 0.04615M EDTA 溶液)

編 號	隱蔽量 毫 克	EDTA 回收量 毫 升	誤 差		終 點 情 況
			毫 升	%	
1	3.3	15.25	0	0	黃變紫紅，明顯 同 上
2	5.5	15.26	+0.01	+0.07	
3	11.0	15.25	0	0	黃變紅色，有假終點出現 終點拖長較難判斷
4	16.4	15.25	0	0	
5	16.4	15.24	-0.01	-0.07	黃變紅，明顯 終點拖長，較難判斷
6	21.9	15.27	+0.02	+0.13	
7	29.8	15.24	-0.01	-0.07	
8	33.8	15.28	+0.03	+0.20	
9	35.7	15.31	+0.06	+0.39	

附注：第 1—4 號滴定後總體積為 160—180 毫升，其餘為 100—120 毫升。

本報告各表所列的結果均為兩次滴定的平均值。

从表 1 结果得知：使用 20 毫升苹果酸溶液（即 2 克），如滴定后的总体积为 100—120 毫升时，能隐蔽 33 毫克的钛，如体积为 160—180 毫升时则只能隐蔽 10 毫克因苹果酸浓度降低了约三分之一，使隐蔽能力降低。倘钛量大时（约为 30 毫克），误差逐渐向正号增大，且有假终点出现，放置片刻溶液又呈黄色，因有微量 EDTA 为钛络合，但继续滴定可得到稳定终点（2 分钟以上）。如钛量超过 35 毫克时，则终点难于判断了。曾试用 10 毫升苹果酸，发觉只能隐蔽约 15 毫克的钛。

有苹果酸存在下，以硝酸铅滴定 EDTA 时，终点由黄变浅紫红色，如无苹果酸则为亮紫红色，均属显明，结果一致。苹果酸会与铅微弱络合，使终点颜色稍浅，但证实不妨碍铅的滴定。

### (三) 以苹果酸隐蔽钛滴定铝

于含铝和钛的溶液中，加入 20 毫升 10% 苹果酸，15 毫升 0.05M EDTA 和 30 毫升

表 2 以苹果酸隐蔽钛滴定铝的结果

钛加入量毫克	铝测得量毫克	误	差	终 点 情 况
		毫 克	%	
(a) 铝加入量为 5.00 毫克				
1.1	4.80	-0.20	-4.00	黄变紫红，明显，稳定约 2 分钟
3.3	4.97	-0.03	-0.60	同 上
5.5	4.99	-0.01	-0.20	同 上
11.0	5.01	+0.01	+0.20	同 上
15.9	5.01	+0.01	+0.20	同 上
25.8	5.03	+0.03	+0.60	同 上
31.8	5.01	+0.01	+0.20	终点红色，20 秒内褪完，勉强可判断
35.7	4.53	-0.47	-9.40	终点难判断
(b) 铝加入量为 10.00 毫克				
3.3	9.99	-0.01	-0.10	黄变紫红明显，20 秒内褪完
5.5	10.03	+0.03	+0.30	同 上
11.0	10.02	+0.02	+0.20	同 上
15.9	9.99	-0.01	-0.10	同 上
25.8	9.99	-0.01	-0.10	同 上
29.8	9.95	-0.05	-0.50	红色，15 秒内褪完，较难判断
(c) 铝加入量为 15.00 毫升				
5.5	14.68	-0.32	-2.13	黄(带橙)变红，明显，13 秒内褪完
11.0	14.91	-0.09	-0.60	同 上
15.9	14.97	-0.03	-0.20	同 上
19.9	15.07	+0.07	+0.47	同 上 10 秒内褪完
25.8	15.17	+0.17	+1.13	终点难判断

水。如上法調至pH5.5后，加熱煮沸3—5分鐘。冷至室溫，加入10毫升緩沖溶液和六滴二甲酚橙，以硝酸鉛滴定剩餘EDTA至紫紅色終點。

滴定鋁的結果列于2。

果酸對鋁有一定的絡合能力，放置一段時間，能稍將絡合鋁的EDTA置換，使終點褪色。表2結果指出，同是用20毫升10%蘋果酸，鋁量愈多（5至15毫升），終點褪色愈快（從2分至13秒）。以20毫升的蘋果酸，在5、10和15毫克的鋁中分別能隱蔽30、25和20毫克的鈦；鈦量少時，產生負誤差，因游離的蘋果酸較多，影響鋁就大。體系中反應平衡較為複雜，滴定鋁時，蘋果酸絡合鋁會產生負誤差，鈦隱蔽不完全有可能產生正誤差；條件適當時，正負誤差有可能抵銷。從實驗結果，以10毫克鋁中有3至25毫克鈦最為恰當，終點只能穩定20秒，但結果最準確，偏差亦最少。

乳酸亦能隱蔽鈦滴定鋁（見第Ⅱ報<sup>[2]</sup>），但效果以用蘋果酸稍勝，因乳酸絡合鋁較強之故。

曾試作鈦和鋁的連續滴定，即在含鈦和鋁的溶液中加入過量EDTA，在pH5.5煮沸3—5分鐘后，以鉛溶液滴定剩餘的EDTA。此時得鈦鋁含量，繼加入蘋果酸以置換絡合鈦的EDTA，又用鉛溶液滴定而得鈦量。鋁在2毫克以內，鈦為1—15毫克時，第二終點穩定一分鐘，結果相當準確。如鋁超過2毫克時，則第二終點不夠穩定，引起誤差很大，使方法有很大的局限性。

（四）以蘋果酸隱蔽鈦滴定鐵（Ⅲ）及鐵與鈦的連續滴定

1、在不同pH下以蘋果酸隱蔽鈦而滴定鐵的試驗

鐵（Ⅲ）的直接滴定（以磺酸水楊酸為指示劑），一般以在pH0.8—2.0最為適宜。初步試驗，發覺蘋果酸能防止鐵的水解，又不影響鐵的滴定，且有它存在時，pH值增高至4.5，直接滴定鐵仍有明顯的終點與準確的結果。因此試驗在pH1.8至4.0蘋果酸隱蔽鈦滴定鐵的效果。

于一定量鐵和不同量鈦的溶液中，加入相當于90%鐵量的EDTA，以水稀釋至50毫升，又加入10毫升10%蘋果酸。以稀氨水及硝酸調節至所需pH后，加入15滴10%磺基水楊酸。加熱至40°—50°C，再加入15滴指示劑，在攪拌下用EDTA滴定至檸檬黃色。終點前再加入10滴指示劑，使變色明顯。（滴定后的總體積為70—80毫升。）

結果列于表3。

有蘋果酸時以EDTA滴定鐵，終點拖長，不夠靈敏，因鐵（Ⅲ）先與蘋果酸絡合之故。今先加入相當于90%鐵量的EDTA然後加蘋果酸，使大部分鐵為EDTA絡合然後再滴定，則終點不受影響了。

曾試以鉻天藍S、鈦鐵試劑、乙酰丙酮、Cu-PAN等作為滴定鐵的指示劑，發覺蘋果酸對指示劑絡合物有影響，使終點不明顯。因此只能以磺基水楊酸作指示劑。

表3的結果說明以10毫升10%蘋果酸隱蔽鈦，在pH1.8至4.0都可滴定鐵。在pH1.8只能隱蔽18毫克的鈦，而在pH4.0則能隱蔽48毫克（在pH2.1,2.4,2.7及

3.0, 隱蔽量分別為26, 31, 35和40毫克的鈦)。pH 值愈高, 鈦-苹果酸絡合物受酸效应影响愈少, 稳定性愈大, 因此隱蔽量亦随之而大。

氟离子对滴定鉄的終点有影响, 因能与鉄(Ⅲ)成氟絡阴离子, 既使溶液呈較深的黃綠色, 又稍降低Fe-EDTA螯合物的稳定度。基于此, 应以硝酸調节 pH值为宜。

曾試在pH 1.8, 不加入苹果酸, 但有4.6毫克的鈦而作鉄的滴定, 結果 偏高約10%。倘 pH 值增高时鈦的干扰更为严重。这进一步证明以苹果酸隱蔽鈦滴定鉄的优越性。

表 3. 在不同pH下以10毫升苹果酸隱蔽鈦滴定鉄的結果  
(加入鉄量为19.81毫克)

pH	加入鈦量 毫克	測得鉄量 毫克	誤 差	
			毫 克	%
1.8	14.4	19.90	+0.09	+0.45
	18.0	19.92	+0.11	+0.56
	21.6	19.93	+0.12	+0.61
	24.0*	19.98	+0.17	+0.86
2.1	24.0	19.92	+0.01	+0.05
	26.3	19.76	-0.05	-0.25
	28.7*	19.86	+0.05	+0.25
2.4	27.5	19.86	+0.05	+0.25
	31.1	19.87	+0.06	+0.30
	34.7*	19.65	-0.16	-0.81
2.7	23.3	19.78	-0.03	-0.51
	28.2	19.86	+0.05	+0.25
	30.5	19.79	-0.02	+0.10
	32.8	19.74	-0.07	-0.35
	34.7	19.76	-0.05	-0.25
	35.1*	19.73	-0.08	-0.40
3.0	35.1	19.79	-0.02	-0.10
	40.0	19.70	-0.11	-0.56
	43.3	19.66	-0.15	-0.76
	46.8*	19.65	-0.16	-0.81
4.0	47.9	19.76	-0.05	-0.25
	71.8**	19.64	-0.17	-0.86
	78.6**	19.46	-0.35	-1.77

\* 終点不够明显, 但可判別, 其余終点是明显的。

\*\* 終点不明显, 滴定后放置數分鐘, 溶液为酒紅色。

## 2. 鐵和鈦的連續滴定

取一定量的鐵(Ⅲ)和鈦(Ⅳ), 加入过量EDTA, 以水稀釋至50—60毫升。調至pH~2.5, 煮沸20分鐘, 使鈦(Ⅳ)與EDTA定量絡合<sup>[2]</sup>。冷卻後, 加入10毫升pH 5.6的六次甲基四胺緩沖溶液(此時溶液的pH~5.3)。以冰將溶液冷卻至20°C以下, 加入2滴二甲酚橙, 以鉛溶液滴定至橙紅色終點(得鐵鈦含量)。繼即加入15毫升10%蘋果酸溶液, 放置5分鐘後, 以鉛溶液滴定並加入过量30%, 以促進蘋果酸置換絡合鈦的EDTA, 立即又以EDTA溶液滴定剩餘的鉛至黃色終點。從置換出的EDTA可計算鈦量。兩組終點均屬明顯, 結果列於表4。

滴定鐵鈦含量後, 須立即加入蘋果酸以絡合鈦, 溶液有游離EDTA便呈純黃色, 有利於以後終點突躍。如蘋果酸加入過遲, 則微量鈦會與二甲酚橙形成穩定的橙紅色絡合物, 封閉了指示劑, 以後就難於進行滴定。

加入蘋果酸及放置5分鐘後, 如以鉛溶液滴定釋出的EDTA, 終點反復變化, 因置換反應不完全, 故加入过量鉛, 使置換反應完全。但加入过量鉛以絡合置換的EDTA後, 又須立即用EDTA滴定剩餘的鉛, 才有明顯的黃色終點。如放置片刻才滴定, 則終點是暗橙色, 不夠明顯, 因溶液中未有多餘EDTA, 微溶解的鐵(Ⅲ)經一段時間會與二甲酚橙絡合成較穩定的暗橙色絡合物之故。

從表4結果說明, 使用15毫升10%蘋果酸溶液, 在pH 5.3間, 可連續滴定21—42毫克的鐵和1—17毫克的鈦, 結果是相當準確, 提供測定上述二元素的新方法。

表4 鐵鈦的連續滴定結果(用15毫升10%蘋果酸溶液)

鐵 毫 克		鈦 毫 克		誤 差 毫 克	
加入量	測得量	加入量	測得量	鈦	鐵
21.18	21.09	1.14	1.20	-0.09	+0.06
21.18	21.25	5.72	5.73	+0.07	+0.01
21.18	21.29	11.39	11.32	+0.11	-0.07
21.18	21.26	17.11	16.93	+0.08	-0.18
42.36	42.29	1.14	1.21	-0.07	+0.07

附注: 蘋果酸雖經精製, 但仍含微量重金屬, 15毫升蘋果酸溶液消耗0.07毫升的0.04954M EDTA。計算鈦量時已扣除此空白。

### (五) 有鐵、鋅、銅、鎳、鈷等存在下鈦的間接滴定

鋅、銅、鎳、鈷等離子如鈦一樣不為蘋果酸隱蔽, 因此不干扰鈦的滴定。方法是在已有干扰元素的鈦溶液中, 加入过量EDTA和30毫升水, 如前調至pH 5.5, 煮沸3—5分鐘。冷至室溫後加入10毫升pH 5.5的緩沖溶液和3滴二甲酚橙, 用鉛溶液

滴定至紫紅色。繼即加入20毫升苹果酸，放置20分钟，再加3滴二甲酚橙，又以鉛溶液滴定釋出的EDTA至紅或紫紅色（如有大量銅為藍紫色）。結果列于表5。

本試驗使用20毫升10%苹果酸和少于10毫克的鈦，加入苹果酸后放置20分钟，促使它能定量置換絡合鈦的EDTA，可以直接用硝酸鉛滴定。这与上述鉄鈦中滴定鈦的方法稍有差异之故。

結果表明有10毫克的鋳、21毫克的鉄、26毫克的銅、16毫克的鎳、23毫克的鈷、8毫克的鋅和20毫克的鎳不干扰鈦的滴定。有2毫克以下的鋁不发生影响；大量鉛实际不干扰，因以硝酸鉛为滴定剂。鉻(Ⅲ)干扰滴定，因在热溶液中与EDTA形成深紫色絡合物，影响終点判断。錳(Ⅱ)少于1毫克不干扰，量过大时，由于与EDTA絡合不够稳定，能为鉛置換，使第一終点未有突跃。有3毫克左右的鎢不干扰，过多时有鎢酸析出。磷酸根不能存在，因与鈦形成沉淀。硷土金属和鎂实际不干扰。近10种元素不干扰鈦的測定，可見选择性之高。

表 4 有鉄、鋳、銅等存在下滴定鈦的結果

外來离子毫克	鈦 毫 克		誤 差 毫 克	第二終点变化情况
	加入量	測得量		
Zr <sup>4+</sup> [Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] 2.1 6.3 10.5	5.66	5.64	-0.02	棕黃變深紅，明显
	5.66	5.64	-0.02	同上
	5.66	5.65	-0.01	不够明显，但有經驗仍能判断
Fe <sup>3+</sup> [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] 10.7 21.1	9.43	9.38	-0.05	黃變紅，明显
	9.43	9.42	-0.01	黃變紅，稍难判断
Cu <sup>2+</sup> [Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 19.1 26.5	5.66	5.65	-0.01	綠變藍紫，明显
	5.66	5.65	-0.01	同上
Ni <sup>2+</sup> [Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 15.9 22.3	5.66	5.67	+0.01	綠變紫紅，
	5.66	5.53	-0.13	同上
Co <sup>2+</sup> [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 18.7 23.4	5.66	5.64	-0.02	棕黃變紅
	5.66	5.44	-0.22	同上
Zn <sup>2+</sup> [Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 8.3	9.43	9.45	+0.02	橙變紅
Cd <sup>2+</sup> [Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] 8.0 20.1 24.2	5.66	5.64	-0.02	棕黃變紅
	5.66	5.64	-0.02	同上
	5.66	5.59	-0.07	不明显
Al <sup>3+</sup> [Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] 2.0 2.0 3.0	9.43	9.45	+0.02	黃變紅，終点穩定一分鐘
	15.09	15.11	+0.05	同上
	15.09	14.98	-0.11	終点退色快，精密度差

Zr <sup>+4</sup> (1.0), Fe <sup>+3</sup> (4.2), Cu <sup>+2</sup> (2.6) Ni <sup>+2</sup> (3.2), Co <sup>+2</sup> (4.6), Zn <sup>+2</sup> (2.3), Cd(5.9)	5.64	5.64	0	淡黃綠變紫紅, 明显
Zr <sup>+4</sup> (2.1), Fe <sup>+3</sup> (12.6), Cu <sup>+2</sup> (10.4), Ni <sup>+2</sup> (12.8), Co <sup>+2</sup> (11.5), Zn <sup>+2</sup> (4.6), Cd(17.6)	5.64	5.55	-0.09	深綠變紫紅, 明显
Zr <sup>+4</sup> (1.0), Fe <sup>+3</sup> (4.2), Cu <sup>+2</sup> (2.6), Ni <sup>+2</sup> (3.2) Co <sup>+2</sup> (4.6), Zn <sup>+2</sup> (2.3), Cd <sup>+2</sup> (5.9) Al <sup>+3</sup> (1.0)	5.64	5.67	+0.03	淡黃綠變紫紅, 明显
Zr <sup>+4</sup> (2.1), Fe <sup>+3</sup> (12.6), Cu <sup>+2</sup> (10.4), Ni <sup>+2</sup> (12.8), Co <sup>+2</sup> (11.5), Zn <sup>+2</sup> (4.6), Cd <sup>+2</sup> (17.6) Al <sup>+3</sup> (2.0)	5.64	5.65	+0.01	深綠變紫紅, 明显
Zr <sup>+4</sup> (5.0), Fe <sup>+3</sup> (18.0), Cu <sup>+2</sup> (20.0), Ni <sup>+2</sup> (18.0), Co <sup>+2</sup> (18.0), Zn <sup>+2</sup> (16.0), Cd <sup>+2</sup> (20.0), Al <sup>+3</sup> (2.0)	9.40	9.56	+0.16	深綠變藍, 有假終点, 有經驗能判斷

#### (六) 鈦鐵礦、鈦鐵合金和鈦白粉中鈦的測定

根據以上研究, 試圖以羧基置換整合滴定含鈦物料中的鈦。實驗證明該法是可行的, 比經典的氧化還原法快速而又簡便。以下將試樣分解和測定方法結果列出。

##### 1. 鈦鐵礦

稱取約0.5克試樣(經100°-110°C烘干1小時)于磁坩堝中, 加入10克焦硫酸鉀, 混勻后, 加入10-20滴濃硫酸。在噴燈上小火加熱至無氣泡發生, 然后升溫至70°C以上并維持10-15分鐘, 至熔融物呈暗紅色透明體。冷卻, 以10%熱硫酸浸取, 濾出硅酸后, 用0.5N硫酸稀釋至250毫升。取10毫升制备溶液作鈦的測定。

上面提出錳大于1毫克時干擾鈦的測定。鈦鐵礦有含錳的, 故須將之分離。取10毫升制备溶液以水稀釋至50毫升, 加熱煮沸后, 以濃氨水中和至白色沉淀出現, 繼加入20%六次甲基四胺溶液至有大量沉淀后再加10-20毫升。煮沸5分鐘, 使鈦和鐵沉淀完全而与錳分離。沉淀下降后過濾, 用2%硝酸銨洗滌并用熱的10%硫酸溶解后按(五)法進行鈦的置換滴定。

##### 2. 鈦鐵合金

以50毫升1:4硫酸加热溶解約0.5克鈦鉄合金,滴加1:1硝酸使溶液的紫色变为黄色(氧化 $Ti^{+3}$ 为 $Ti^{+4}$ )。加热除去氮的氧化物,加入20毫升1:8硫酸后将析出的硅酸滤出,并以0.5N硫酸洗滌滤器至滤液以过氧化氢检不出有鈦离子为止。最后以0.5N硫酸稀释至250毫升,按試样含鈦量取5至20毫升溶液作分析。21号鈦鉄合金含錳較低(每次滴定約有0.1毫克錳),取制备溶液即可作鈦的滴定;但京101号含錳过高,須如鈦鉄矿一样用六次甲基四胺法将錳分离。

### 3. 鈦白粉

准确称取約0.3克試样(100—110°C下烘干1小时),以15毫升浓硫酸和10克硫酸鉍加热溶解,冷却,以0.5N硫酸稀释至250毫升待測定鈦用。

結果均列于表6。

用本法以測定原材料中的鈦有相当高的准确度,所測得的结果几与二种标准合金相符(成份見表6附注)。京101号标准鈦鉄合金含錳过高,虽用沉淀法分离錳,似稍增加一些有續,但其实經分离后,沉淀只有鉄和鈦,已作了鈦鉄的連續滴定,因标准样品未有鉄的成份,故表6未有列出測定鉄的结果。至于鈦白粉和鈦鉄矿的鈦曾由广州合成化工厂以鋅粒还原—高錳酸鉀滴定法測定,結果亦与本法一致。

表 6 鈦鉄矿、鈦鉄合金、鈦白粉中鈦的測定結果

样品名称	样品重量 克	测 得 值				平均	每次滴定取 X/250 毫 升制备溶液
		个 别					
鈦鉄矿	0.5192	TiO <sub>2</sub>	49.44	49.44	49.43	49.44	x = 10
鈦白粉 倫419号	0.3048	TiO <sub>2</sub>	98.86	98.70	98.70	98.75	x = 10
京101号标 准鈦鉄合金	0.4690	Ti	28.76	28.89	28.89	28.85	x = 10
21号标准鈦 鉄合金	0.6793	Ti	40.58	40.51		40.55	x = 5

附注:(1)倫419号鈦白粉和鈦鉄矿含TiO<sub>2</sub>分别为98.62%和49.46%由广州合成化工厂分析,蒙贈試样,謹致謝。

(2)京101标准鈦鉄合金成分:Ti 28.80%, Mn 1.96%, Si 5.62%,  
C 0.03%, S 0.017%

(3)21京标准鈦鉄合金成分:Ti 40-34%, Mn 1.07%,  
Si 2.96%, Cu 1.37%

(4)表6結果由1965年本校毕业生陈耀荣同志代分析。

## 参 考 文 献

- [1] 陈永兆等, (a)中山大学学报, 自然科学, (4)63(1963); (b)化学学报, 30, 330(1964)。
- [2] 陈永兆, 李焕然, 化学学报, 1965年第5期。
- [3] R. Pribil and V. Veselý, *Talanta*, 10, 233(1963)
- [4] L. A. Voinovitch and A. I. Konba, *Chim. Anal.*, 42, 453(1960); *Anal. Abstr.*, 1961, 2324.
- [5] M. Weibel, *Z. anal. chem.*, 184, 322(1961).
- [6] В.Н.Тихонов и М. Я.Гранкина, *Зав. Лаб.*, 29, 653(1963).
- [7] 陈永兆, 李焕然等, 见第Ⅲ报, 待发表。

## The Uses of Masking Agents in Chelometry

V. The Masking of Titanium(IV) with Malic Acid  
and the Titration of Titanium in Illmenite,  
Ferrotitanium and Titanium Dioxide

Chen Yung-chao, Kung Ping-yen, Kao Wei-sien

and L-ei Siu-chuen

## Abstract

It has been found that malic acid at pH ca. 5.5 is a good masking agent for titanium(IV) and the interference of titanium in the titration of iron or aluminum can be eliminated. Malic acid can also displace the EDTA from the Ti(IV)-EDTA complex, which can be effectively titrated with lead nitrate using xylenol orange as indicator. Those cations not masked by malic acid, such as  $Zr^{+4}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$  and small amount of  $Al^{+3}$  and  $Mn^{+2}$  will not interfere. With the recommended procedure, the titanium in illmenite, ferrotitanium or titanium dioxide can be selectively titrated with good accuracy.