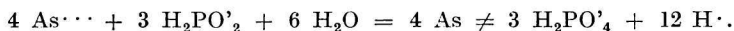


O MODIFIKOVANÉM ODMĚRNÉM ZPŮSOBU STANOVENÍ ARSENU A ANTIMONU VE SMĚSÍCH, BÍLÉM KOVU A SIRNÍKOVÉ RUDĚ ANTIMONOVÉ

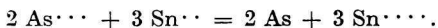
A. JÍLEK, M. NEDOROST
Vojenská technická akademie v Brně

A. Stanovení arsenu

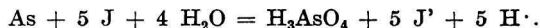
Byl modifikován způsob Evansův. B. S. Evans [1] stanoví arsen v arsenitanu nebo arseničnanu jodometricky z rozdílu. Nejprve redukuje sloučeninu arsenu na elementární arsen fosforanem sodným, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, v prostředí zředěné HCl (1 : 1) za tepla podle rovnice:



Sovětskí badatelé N. N. Sevrjukov a M. A. Vinokurova [2] použili k redukci arsenitanu na elementární arsen chloridu cínatého, $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, v prostředí kyseliny chlorovodíkové podle rovnice:



Vyredukovaný a papírovým filtrem odfiltrovaný arsen, promytý nejprve 5%-ním roztokem chloridu amonného a potom destilovanou vodou, rozpouští Evans za obyčejné teploty v přebytku 0,1 n roztoku jodu. Při tom se oxyduje elementární arsen na pětimocný arsen kyseliny arseničné, jak naznačuje rovnice:

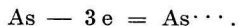


Jod nespotřebovaný k oxydaci arsenu stanoví Evans po přidavku kyselého uhličitanu sodného (5 g) 0,1 n roztokem arsenitanu do obarvení škrobového mazu jako indikátoru. Spotřebu 0,1 n roztoku jodu k oxydaci elementárního arsenu na pětimocný arsen zjišťuje z rozdílu užitého objemu 0,1 n roztoku jodu a spotřebovaného objemu 0,1 n roztoku arsenitanu. Z této spotřeby vypočítává potom váhové množství arsenu přepočítacím faktorem $\text{As}/50\,000 \text{ g} = = 0,0015 \text{ g}$ arsenu, plynoucím z oxydační rovnice elementárního arsenu v pětimocný arsen, jak naznačuje rovnice:



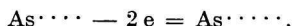
Pokusně se zjistilo, že úplné rozpuštění většího množství arsenu v roztoku jodu vyžaduje za obyčejné teploty delší doby. Přitom může vytékat něco

jodu a výsledek je chybný. Proto byl Evansův způsob modifikován. K rozpuštění vyredukovaného a izolovaného arsenu za obyčejné teploty se použilo místo jodu konc. kyseliny sírové za varu, která jako slabé oxydovadlo oxyduje elementární arsen na trojmocný podle obecné rovnice:



K stanovení trojmocného arsenu v kyselém prostředí sloužila Györyho [3] *přímá* bromátometrická titrace na indikátor methylovaný (nebo indychkarmin) do odbarvení [4].

Při titraci 0,1 n roztokem bromičnanu (bromátu) draselného, KBrO_3 , se trojmocný arsen oxyduje v pětímocný podle obecné rovnice:



Z ní plyne, že 1 ml 0,1 n roztoku odpovídá $\text{As}/20\,000\text{ g} = 0,003745\text{ g}$ arsenu.

Fosforanem sodným neredukují se za tepla v prostředí HCl (1 : 1) na element sloučeniny antimonu a cínu. Proto je možno stanovit arsen naznačeným modifikovaným způsobem bromátometricky i v přítomnosti sloučenin antimonu a cínu a případně tak nahradit přístrojově nákladnější destilací. Modifikovaný způsob stanovení arsenu v přítomnosti sloučenin antimonu a cínu byl vyzkoušen na umělých směsích známého složení a vypracován tento postup:

Postup I

K poměrně malému objemu téměř neutrálního roztoku soli arsenu, trojmocného antimonu a čtyřmocného cínu ve $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ -litrové Erlenmeyerově baňce se přidá stejný objem konc. kyseliny chlorovodíkové a na to 1, 1,5 nebo 2 g fosforanu sodného, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Do hrdla baňky se vloží malá ochranná nálevka s krátkým a širokým stonkem a obsah se zahřeje za 15 až 30 minut do mírného varu, v němž se vytrvá 10 až 15 minut. Není třeba zpětného chladiče, protože za uvedené koncentrace kyseliny chlorovodíkové arsen netěká jako chlorid arsenitý. Po půlhodinovém stání se vyredukovaný arsen odfiltruje skleněným jenským kelímkem G4 (nebo porc. kelímkem G4). Splachuje i promývá se 100 ml horkého roztoku HCl (1 : 3), obsahujícího ještě 1% fosforanu sodného, a potom 100 až 200 ml horké destilované vody, aby se elementární arsen zbavil promývacího roztoku.

Filtrační kelímek s promytým arsenem se vně osuší suchou čistou utěrkou a vloží do třičtvrtelitrové až litrové Erlenmeyerovy baňky, do níž se přidá 50 ml konc. H_2SO_4 , prosté arsenu. Do hrdla baňky se umístí ochranná malá nálevka. Obsah se potom vaří na síťce v digestoři, až se všechn arsen rozpustí na bezbarvý, čirý roztok trojmocného arsenu. Po vychladnutí se opatrně za dalšího chlazení obsah baňky zředí 300 až 400 ml destilované vody a vaří se na

sítě 15 minut, aby se vypudil SO_2 , vzniklý redukcí konc. kyseliny sírové za varu elementárním arsenem. Ještě teplý roztok se okyselí 25 ml konc. HCl ; přidají se 3 kapky 0,2 % vodního roztoku methyloranže a indikátorem červeně zbarvený roztok (i s filtračním kelímkem) se titruje po kapkách za míchání 0,1 n roztokem KBrO_3 do odbarvení methyloranže, která se ke konci titrace oxyduje v místě dvojně vazby dusíku a odbarvuje se. Spotřebovalo-li se při titraci T ml 0,1 n roztoku KBrO_3 , obsahuje titrovaný objem roztoku: $T \cdot \text{As} / 20\,000 = T \cdot 0,00374$ g arsenu.

Popsaným postupem se získaly jak pro samotný arsen, tak i v přítomnosti sloučenin trojmocného antimonu a čtyřmocného cínu zcela dobré výsledky.

Při použití objemu 10 až 12 ml 0,1 n roztoku arsenitanu sodného, odpovídajícího asi 40 mg As, byl spotřebován při bromátometrické titraci prakticky stejný objem 0,1 n roztoku KBrO_3 — čili byly získány výsledky teoretické. Bylo-li užito více než 40 mg As, byla spotřeba až o 0,1 ml 0,1 n roztoku KBrO_3 nižší; pracovalo-li se s množstvím pod 30 mg As, byla spotřeba spíše o 0,02 až 0,05 ml 0,1 n roztoku KBrO_3 vyšší.

To znamená, že v prvním případě bylo průměrně nalezeno asi o 0,37 mg arsenu méně, kdežto v druhém případě asi o 0,13 mg As více. Modifikovaným způsobem bylo stanoveno nejvýše 180 mg, nejméně 1,80 mg arsenu.

I. Použití modifikovaného způsobu k stanovení arsenu v slitině

Modifikovaného způsobu se dá s úspěchem použít k stanovení poměrně malého množství arsenu v bílém kovu. Byly k dispozici 3 vzorky bílého kovu, analysované ve Výzkumném ústavě v Rybitví, v nichž byl arsen stanoven destilačním způsobem.

Chemické složení slitin bílého kovu

%	slitina II	slitina IV	slitina V
As	1,38	1,16	1,22
Sb	13,66	13,48	13,97
Sn	6,01	5,73	6,05
Cu	1,29	1,13	1,10
Ni	0,56	0,59	0,72
Pb	77,19	77,81	77,01

Při rozkladu slitin a stanovení arsenu modifikovaným způsobem se postupovalo takto:

Postup II

Do $\frac{3}{4}$ -litrové Erlenmeyerovy baňky se odváží 10 g jemně napilovaného a mastnoty zbaveného vzorku slitiny; k odváženému množství se přidá 100 ml konc. H_2SO_4 , prosté arsenu. Do hrdla baňky se vloží malá ochranná nálevka s krátkým a širokým stonkem. Obsah baňky se vaří na síťce v digestoři, až se

slitina úplně rozpustí a zbývá nerozpuštěná bílá ssedlina PbSO_4 . Po vychladnutí se obsah Erlenmeyerovy baňky za chlazení zředí 100 ml destilované vody; doplní se po přidavku 250 ml konc. HCl destilovanou vodou při teplotě 20°C v litrové odměrné baňce po značku a promíchá se (roztok A). Při případném usazení ssedliny se roztok filtruje suchým papírovým filtrem do suché kádinky a první čirý malý podíl se odvrhne. Podle obsahu arsenu se z dalšího nafiltrovaného roztoku odpipetuje 50 ml, nebo se odpipetuje do $\frac{1}{4}$ -litrové baňky 50 ml, což odpovídá 0,5 g vzorku. Obsahuje-li slitina asi 1,5% arsenu, odpipetuje se 200 ml, což odpovídá 2 g vzorku.

K odpipetovanému objemu se přidá 20 ml konc. HCl a 30 ml zř. HCl (1 : 1), aby kyselina chlorovodíková v roztoku byla zředěna v poměru (1 : 1), a konečně se přidají 2 g fosforanu sodného. Do hrdla baňky se vloží ochranná nálevka, obsah se uvede na síťce do varu a vaří 15 až 30 minut; při tom se vyloučí elementární arsen.

S výjimkou sloučenin arsenu neredukují se fosforanem sodným v prostředí HCl (1 : 1) za tepla na element sloučeniny ostatních prvků, obsažených ve slitině. Kation Cu^{++} se redukuje fosforanem v prostředí HCl (1 : 1) pouze na bezbarvý kation Cu^+ , kdežto v prostředí zř. kyseliny sírové nastává redukce Cu^{++} na kovovou měď. V prostředí zř. HCl (1 : 1) se redukují fosforanem sodným za tepla na prvek ještě tyto kationty: Ag^+ , Hg^{++} , Bi^{+++} , Se^{++++} , Te^{++++} , Pd^{++} a Pt^{++++} — jen v přítomnosti Pd^{++} .

Po vychladnutí se vyredukovaný arsen odfiltruje filtračním kelímkem G4 a splachuje i promývá nejprve 100 až 200 ml horké HCl (1 : 3), obsahující 1% fosforanu sodného, a potom 100 až 200 ml horké destilované vody k odstranění promývacího roztoku. Utěrkou vně osušený filtrační kelímek s promytým arsenem se vloží do litrové Erlenmeyerovy baňky a pak se postupuje podle postupu I. Doporučuje se titrovat 0,1 n roztokem KBrO_3 z mikrobyrety, když obsahuje vzorek málo arsenu a spotřeba odměrného bromičnanového roztoku je malá, na př. 1,8 ml.

Tabulka 1

	slitina II	slitina IV	slitina V
	% As	% As	% As
1.	1,37	1,23	1,29
2.	1,32	0,08	1,14
3.	1,38	1,16	1,22

1. Popsaný námi modifikovaný způsob.
 2. Stanovení podle Evanse.
 3. Destilační způsob.
- Jak patrně, je shoda výsledků velmi dobrá.

II. Použití modifikovaného způsobu k stanovení arsenu v rudě

Přímého bromátometrického modifikovaného způsobu se také použilo na stanovení arsenu v siřníkové rudě antimonové, která pocházela z Banské Bystrice. Rozborem se zjistilo toto složení rudy:

Voda	0,38%
As	6,89%
Sb	23,56%
R ₂ O ₃	26,30%
Cu	1,02%
S	22,50%
Nerozp. zbytek (SiO ₂)	19,00%

K rozkladu rudy a stanovení arsenu se použilo podobného postupu jako u stanovení arsenu v slitině modifikovaným způsobem.

Postup III

10 g velmi jemně rozetřené rudy se odváží do suché $\frac{3}{4}$ -litrové Erlenmeyerovy baňky. Do jejího hrdla se umístí malá ochranná nálevka a po přidavku 100 ml konc. H₂SO₄ se obsah zahřívá na síťce plynovým kahanem v digestoři, až neunikají ze zbytku bubliny sirovodíku. Po ochlazení se obsah baňky zředí opatrně asi 100 ml destilované vody a přidá se za míchání 250 konc. HCl. Obsah baňky (i s nerozpustným zbytkem) se vpraví kvantitativně do litrové odměrné baňky; doplní se při 20° C destilovanou vodou po značku a promíchá se (roztok B). Roztok v litrové odměrné baňce (s nerozpustným zbytkem) se filtruje suchým papírovým filtrem do suché kádinky a první malý, čirý objem roztoku se odvrhne. Z dalšího nafiltrovaného roztoku (B) se odbyretuje nebo odpipetuje 50 ml (= 0,5 g vzorku) do $\frac{1}{4}$ -litrové Erlenmeyerovy baňky. Přidá se 120 ml konc. kyseliny chlorovodíkové a 30 ml zř. HCl (1 : 1), aby poměr mezi kyselinou chlorovodíkovou a vodou byl (1 : 1) a objem roztoku byl 100 ml.

V dalším je postup shodný s postupem II.

Postupem III bylo průměrně ze 2 stanovení arsenu v 0,5 g vzorku spotřebováno 9,20 ml 0,1 n roztoku KBrO₃, což odpovídá 6,85% As. Dvěma stanoveními arsenu destilačně bylo nalezeno 6,89% a 7,00% As, což odpovídá průměru 6,94% As.

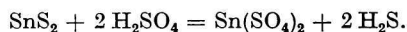
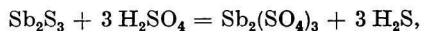
III. Použití modifikovaného způsobu k stanovení arsenu v přítomnosti selenu nebo telluru

V siřných rudách nebo v kalu, shromažďujícím se na dně olověných komor při výrobě kyseliny sírové, bývá obsažen selen i tellur. Sloučeniny těchto čtyřmocných prvků se rovněž redukují v kyselém prostředí fosforanem sodným na příslušný prvek a znečišťují současně vyredukovaný arsen. Rozpouští-li se selenem nebo tellurem znečištěný arsen v konc. kyselině sírové za varu, posky-

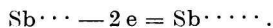
tuje selen i tellur rozpustné sloučeniny čtyřmocného prvku, které se však neoxydují bromičnanem draselným na vyšší oxidační stupeň a nevadí tudíž jejich přítomnost při bromátometrickém stanovení arsenu. Na rozdíl od arsenu se elementární selen nebo tellur v roztoku jodovém nerozpouští. Rozpouští-li se směs arsenu, selenu a telluru v roztoku jodovém, nedá se proto snadno rozpoznat, kdy se arsen úplně rozpustil. Z toho důvodu je výhodnější stanovit arsen v takových směsích bromátometricky naším modifikovaným způsobem než jodometricky z rozdílu podle Evanse.

B. Stanovení antimonu ve spojitosti se stanovením arsenu modifikovaným způsobem

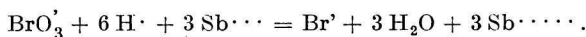
Jak známo, dá se i trojmocný antimon dobře stanovit v kyselém prostředí bromátometricky na indikátor methylovaný nebo indychkarmin [4] a nevadí při tom přítomnost čtyřmocného cínu. Vadí však přítomnost trojmocného arsenu, jímž se spotřebuje rovněž odměrný roztok KBrO_3 , jak bylo uvedeno v předešlé části pod A. Trojmocný nebo pětímocný arsen se však dá oddělit snadno jako elementární arsen fosforanem sodným za horka v prostředí HCl (1 : 1) od trojmocného antimonu a čtyřmocného cínu, jak bylo popsáno v části pod A. Ve filtrátu se však nedá rovnou stanovit bromátometricky trojmocný antimon, protože je přítomen fosforan, který by spotřeboval rovněž odměrný roztok bromičnanový. Trojmocný antimon i čtyřmocný cín je však možno oddělit od fosforanu v slabě kyselém prostředí sirovodíkem jako nerozpustné siričky: Sb_2S_3 a SnS_2 . V izolované a promyté směsi siriček antimonitého a cíničitého se dá stanovit trojmocný antimon (i v přítomnosti čtyřmocného cínu) přímo bromátometricky, rozpustí-li se směs siričky za varu v konc. kyselině sírové. Směs siričky antimonitého a cíničitého se rozpouští v konc. kyselině sírové za varu za vzniku síranu antimonitého a cíničitého podle těchto rovnic:



Při bromátometrické titraci se oxyduje trojmocný antimon v pětímocný podle obecné rovnice:



Lze tedy oxydaci antimonité soli bromičnanem naznačit rovnicí:



Čtyřmocný cín se výše neoxyduje. Podle uvedené rovnice odpovídá 1 ml 0,1 n roztoku $\text{Sb}/20\ 000 = 0,006088$ g antimonu. Tak se dá stanovit trojmocný antimon přímo bromátometricky i v přítomnosti čtyřmocného cínu. V přítomnosti

trojmocného arsenu a čtyřmocného cínu je možno, jak je dále uvedeno, stanovit trojmocný antimon bromátometricky z rozdílu.

V jednom objemu roztoku se stanoví arsen v přítomnosti antimonu a cínu již uvedeným, modifikovaným způsobem bromátometricky a zjistí se tak spotřeba 0,1 n roztoku KBrO_3 na trojmocný arsen. V jiném stejně velikém objemu roztoku se sráží sírovodíkem v minerálně kyselém prostředí trojmocný arsen, antimon i čtyřmocný cín jako příslušné siřníky, které po izolování a promytí se rozpouštějí v konc. kyselině sírové za varu. Ve vzniklém roztoku trojmocného arsenu, antimonu a čtyřmocného cínu se zjistí bromátometrickou titrací spotřeba 0,1 n roztoku KBrO_3 na trojmocný arsen i antimon. Z rozdílu se vypočítá spotřeba 0,1 n roztoku bromičnanového jen na trojmocný antimon a z této spotřeby i váhové množství antimonu. Stanovení antimonu z rozdílu dává však tenkrát správné výsledky, když převládá ve vzorku antimon nad arsenem.

Přesnost navrženého modifikovaného způsobu stanovení antimonu bromátometricky z rozdílu ve směsích se sloučeninami arsenu a cínu byla vyzkoušena na umělých směsích: 0,1 n roztoku As_2O_3 v HCl (1 : 1), ca 0,1 n roztoku SbCl_3 , jehož hodnota byla stanovena bromátometricky [4] nebo vážkově jako Sb_2S_3 [5] a na ca 0,1 n roztoku chloridu cínu.

Pro antimon (i arsen) se tak získají zcela dobré výsledky. Vyzkoušených postupů se potom použilo při stanovení Sb (i As) ve slitinách i v siřníkové rudě antimonové.

I. Použití modifikovaného způsobu k přímému stanovení antimonu ve slitině

Podle rozboru Výzkumného ústavu v Rybitví měla slitina (I) bílého kovu složení:

As	0,98%
Sb	14,21%
Sn	4,66%
Pb	78,30%
Cu	1,27%
Ni	0,70%

Rozklad slitiny (I): 10 g slitiny (I) ve štěpinkách se rozpustí ve 100 ml konc. H_2SO_4 za varu, jak je popsáno u postupu II. Ze získaného roztoku slitiny doplněného v litrové odměrné baňce (roztok A) po značku se odpipetuje (pro nízký obsah As) 200 ml roztoku A (= 2 g slitiny) do $\frac{1}{4}$ -litrové Erlenmeyerovy baňky. V tomto roztoku se stanoví arsen modifikovaným způsobem podle postupu II.

Ve 2 g slitiny bylo na trojmocný arsen spotřebováno: 5,60 ml 0,1 n roztoku KBrO_3 ; tato spotřeba odpovídá 1,04% proti 0,98% arsenu, nalezených desti-

lačním způsobem. Filtrát po vyredukovaném arsenu fosforanem (viz: postup II) se doplní destilovanou vodou v $1/2$ -litrové odměrné baňce k objemové značce a promíchá se. Z promíchaného roztoku se odpipetuje 100 ml (= 0,4 g slitiny [I]), zředí se asi 100 ml destilované vody a sráží za tepla do nasycení sirovodíkem. Vyloučená ssedlina, sestávající z Sb_2S_3 , SnS_2 , CuS (Cu_2S) a stop PbS se odfiltruje filtračním kelímkem G4 nebo G3 a promyje nejlépe sirovodíkovou vodou, okyselenou zř. kyselinou sirovou, aby se netvořil koloidní roztok siřníků.

Filtrační kelímkem s promytou ssedlinou siřníků se vloží do $3/4$ -litrové Erlenmeyerovy baňky, obsahující 50 ml konc. H_2SO_4 , a po vložení ochranné nálevky s krátkým a širokým stonkem do hrdla baňky se obsah vaří na síťce plynovým kahanem v digestoři, až se siřníky úplně rozpustí a roztok se vyjasní. Po vychladnutí se roztok zředí za chlazení 300 ml destilované vody a vaří ještě na síťce 15 minut, aby se případně přítomný jednomocný bezbarvý kation Cu^+ soxydoval na dvojmocný barevný kation Cu^{2+} a vypudil úplně SO_2 , byl-li přítomen. Jakmile roztok vychladne, přidá se 25 ml konc. HCl , 3 kapky 0,2% vodního roztoku methylovaného a indikátorem červeně zbarvený roztok antimonitý (přítomnost Sn^{2+} a Cu^{2+} nevadí) za tepla se titruje 0,1 n roztokem $KBrO_3$ po kapkách za míchání, až se indikátor odbarví.

Na trojmocný antimon v 0,4 g slitiny (I) bylo spotřebováno 9,40 ml 0,1 n roztoku $KBrO_3$: tato spotřeba odpovídá 14,28% proti 14,21% Sb , nalezeným ve Výzkumném ústavu v Rybitví. Shoda výsledků je dobrá.

II. Použití modifikovaného způsobu k stanovení antimonu z rozdílu ve slitině (I)

K zjištění spotřeby 0,1 n roztoku $KBrO_3$ na trojmocný arsen i antimon v slitině (I) se odpipetuje z roztoku A (viz: postup II) 50 ml (= 0,5 g) slitiny (I) do $1/4$ -litrové Erlenmeyerovy baňky. Přidá se 10 ml zř. HCl (1 : 1) a sráží se sirovodíkem. Sražený roztok se zředí destilovanou vodou na objem 180 ml a po zahřátí se znovu sráží. Ssedlina siřníků (As_2S_3 , Sb_2S_3 , CuS , SnS_2 , Cu_2S , stopy PbS) se po usazení odfiltruje filtračním kelímkem G4 nebo G3 a promyje destilovanou vodou do vymizení chloridové reakce (s dusičnanem stříbrným). Filtrační kelímkem s promytou ssedlinou se vloží do $3/4$ -litrové Erlenmeyerovy baňky a přidá se 50 ml konc. H_2SO_4 . Do hrdla baňky se vloží malá ochranná nálevka a obsah se vaří na síťce v digestoři plynovým kahanem, až se siřníky úplně rozpustí a roztok se vyjasní. Po částečném vychladnutí se roztok zředí a bromátometrickou titrací se zjistí spotřeba 0,1 n roztoku $KBrO_3$ na trojmocný arsen i antimon, jak již bylo popsáno.

Na trojmocný arsen a antimon v 0,5 g slitiny (I) bylo spotřebováno 13,20 ml 0,1 n roztoku $KBrO_3$. Jak dříve uvedeno, bylo spotřebováno na trojmocný arsen ve 2 g slitiny

(I) 5,60 ml 0,1 n roztoku KBrO_3 . Tato spotřeba činí — po přepočtení na váhu 0,5 g slitiny — 1,40 ml 0,1 n roztoku bromičnanového. Z rozdílu (13,2—1,40) vypočtená spotřeba 11,80 ml 0,1 n roztoku bromičnanu jen na antimon odpovídá 14,34% proti nálezu Výzkumného ústavu v Rybitví 14,21% Sb v slitině (I). Opět je shoda výsledků velmi pěkná.

III. Použití modifikovaného způsobu k stanovení antimonu v sirné rudě

Antimon byl stanoven v rudě z Banské Bystrice, jejíž složení bylo již uvedeno, v podstatě třemi způsoby:

a) Filtrát po vyredukovaném arsenu fosforanem byl srážen sirovodíkem. Sražené sirníky Sb_2S_3 , CuS , Cu_2S byly odfiltrovány a po rozpuštění v konc. kyselině sírové byl stanoven trojmocný antimon v přítomnosti dvojmocné mědi přímo bromátometricky.

Postup a). Filtrát po vyredukovaném arsenu (viz: postup III a postup II) se kvantitativně přelije do porc. misky a zahustí na vodní lázni na objem asi 150 ml. Po vychladnutí se obsah spláchne kvantitativně do $\frac{1}{4}$ -litrové odměrné baňky, doplní destilovanou vodou při teplotě 20° C k objemové značce a promíchá se. Z promíchaného roztoku se odpipetuje 50 ml (= 0,1 g rudy), zředí se destilovanou vodou na objem 100 ml a sráží se sirovodíkem do nasycení. Vyloučené sirníky Sb_2S_3 , CuS , Cu_2S se odfiltrují skleněným filtračním kelímkem G4 a promývají nejprve 1% roztokem H_2SO_4 , nasyceným sirovodíkem, a potom destilovanou vodou. Se ssedlinou se naloží, jak je popsáno při bromátometrickém stanovení antimonu v slitině (I); trojmocný antimon se stanoví totiž přímo bromátometricky v přítomnosti dvojmocné mědi.

Na trojmocný antimon v 0,1 g rudy bylo spotřebováno 3,95 ml 0,1 n roztoku bromičnanu; tato spotřeba odpovídá 24,01% proti 23,56% Sb.

b) Antimon byl stanoven bromátometricky modifikovaným způsobem z rozdílu, shodným v podstatě se stanovením antimonu ve slitině (I).

Postup b). Z čirého nafiltrovaného roztoku (B) rudy, připraveného podle postupu III, se odpipetuje 50 ml (= 0,5 g rudy) do $\frac{1}{4}$ -litrové Erlenmeyerovy baňky a sráží se do nasycení sirovodíkem. Sražený roztok se zředí destilovanou vodou na objem 180 ml a po zahřátí se znovu sráží sirovodíkem. Ssedlina sirníků As_2S_3 , Sb_2S_3 , CuS , Cu_2S se po usazení odfiltruje filtračním kelímkem G3 nebo G4 a promývá destilovanou vodou do vymizení chloridové reakce. Filtrační kelímek s promytou ssedlinou sirníků se vloží do $\frac{3}{4}$ -litrové Erlenmeyerovy baňky, obsahující 50 ml konc. H_2SO_4 , a postupuje se dále jako u slitin.

Na konec se zjistí spotřeba 0,1 n roztoku bromičnanového na trojmocný arsen i antimon v 0,5 g rudy. Spotřeba činila 28,55 ml 0,1 n roztoku bromičnanového. Jak je již uvedeno, bylo na trojmocný arsen při jeho stanovení

v 0,5 g rudy spotřebováno 9,20 ml 0,1 n roztoku KBrO_3 . Z rozdílu byla vypočtena spotřeba odměrného bromičnanového roztoku jen na antimon, jež činila: $28,55 - 9,20 = 19,35$ ml 0,1 n roztoku KBrO_3 . Vypočtená spotřeba na antimon v 0,5 g vzorku rudy odpovídá 23,52% proti 23,56% Sb stanovenému běžným způsobem. Jak patrně, je shoda výsledků velmi dobrá.

c) Spotřebu 0,1 n roztoku KBrO_3 na trojmocný arsen i antimon lze zjistit přímo bromičnanovou titrací roztoku rudy po jejím rozkladu konc. kyselinou sírovou, aniž byly z roztoku sráženy sirovodíkem sloučeniny arsenu, antimonu a cínu jako příslušné siřníky; nesmí ovšem roztok rudy obsahovat ionty, vadící bromátometrickému stanovení. Ze známé spotřeby 0,1 n roztoku bromičnanového na trojmocný arsen (pro stejný objem roztoku rudy) vypočítá se z rozdílu spotřeba odměrného roztoku bromičnanového jen na trojmocný antimon; z této spotřeby se vypočítá váhové množství antimonu.

Postup c). Do litrové Erlenmeyerovy baňky se odpipetuje 50 ml roztoku B (= 0,5 g rudy, viz postup III). Přidá se 25 ml konc. HCl ; zředí se 300 až 400 ml destilované vody a obarví červeně 3 kapkami 0,2% vodního roztoku methyloranže. Indikátorem červeně zbarvený roztok titruje se za tepla po kapkách a za míchání 0,1 n roztokem KBrO_3 do odbarvení. Na trojmocný arsen a antimon 0,5 g rudy bylo spotřebováno 28,60 ml 0,1 n roztoku KBrO_3 , kdežto jen na trojmocný arsen (viz výše) 9,20 ml 0,1 n roztoku KBrO_3 . Spotřebu jen na trojmocný antimon udává rozdíl: $28,60 - 9,20 = 19,40$ ml 0,1 n roztoku KBrO_3 . Tato spotřeba odpovídá 23,59% proti 23,56% Sb v rudě, jak bylo stanoveno běžným způsobem. Shoda výsledků je opět velmi dobrá.

Jak prokázáno příklady, lze bezpečně a dosti rychle stanovit arsen a antimon v slitinách bílého kovu i antimonové rudě uvedenými způsoby, aniž je třeba destilace. Jedno stanovení arsenu modifikovaným způsobem v bílém kovu vyžaduje asi 130 minut, kdežto v serii je možno pohodlně provádět 6 rozborů vedle sebe během 4 hodin.

Souhrn

Stanovení arsenu za pomoci fosforanu [1] bylo modifikováno takto:

Z arsenitanu nebo arseničnanu fosforanem sodným v prostředí HCl (1:1) vyredukovaný, izolovaný a promytý elementární arsen se rozpouští za varu v konc. H_2SO_4 . Vzniklý trojmocný arsen se titruje v kyselém prostředí za tepla podle Györyho [3] odměrným roztokem KBrO_3 do odbarvení indikátoru methyloranže za vzniku pětímocného arsenu. Naproti tomu podle B. S. Evans [1] fosforanem vyredukovaný, izolovaný a promytý elementární arsen rozpouští se za obyčejné teploty v odměrném roztoku jodu za vzniku pětímocného arsenu; po rozpuštění titruje se přebytek jodu odměrným roztokem arsenitanu do odbarvení mazu škrobového.

Naznačeným modifikovaným způsobem byly vypracovány postupy k stanovení arsenu v umělých směsích sloučenin arsenu, antimonu a cínu, v slitinách bílého kovu (As, Sb, Sn, Cu, Ni, Pb) a v sirníkové antimonové rudě (As, Sb, Fe, Al, Cu, S, nerozp. zbytek, vlhkost). K rozkladu slitiny nebo rudy se užije konc. H_2SO_4 za zvýšené teploty. Výhodným se ukázal modifikovaný způsob i při stanovení arsenu v přítomnosti sloučenin čtyřmocného selenu a telluru, nalézajících se často v kalu při výrobě kyseliny sírové. Evansův jodometrický způsob se v tom případě k stanovení arsenu nehodí, ježto se nepozná, kdy ze směsi elementů As, Se, Te, vyredukovaných fosforanem, se arsen úplně rozpustil v roztoku jodu na arseničnan; selen nebo tellur se nerozpustí v roztoku jodu. Naproti tomu fosforanem vyredukovaná elementární směs As, Se, Te se rozpustí hladce v konc. H_2SO_4 za varu.

Odměrný roztok bromičnanový spotřebuje jen při rozpouštění v konc. H_2SO_4 vzniklý trojmocný arsen, nikoliv čtyřmocný selen nebo tellur. Dále byly vypracovány i postupy k modifikovanému bromátometrickému stanovení antimonu v bílém kovu nebo v sirníkové rudě antimonové; tyto vzorky obsahovaly hlavně: As, Sb, Sn, Cu, Pb, Ni.

Prokázalo se, že trojmocný antimon se dá stanovit ve směsi s trojmocným arsenem a čtyřmocným cínem trojím odměrným způsobem, buď přímo po odstranění arsenu, nebo dvojím způsobem z rozdílu.

a) Při přímém odměrném stanovení antimonu odstraní se nejprve vadící trojmocný (nebo pětímocný) arsen fosforanem sodným jako elementární arsen. Filtrát po arsenu sráží se sirovodíkem a izolované a promyté sirníky: Sb_2S_3 , SnS_2 rozpustí se za varu v konc. H_2SO_4 . Vzniklý trojmocný antimon se v přítomnosti čtyřmocného cínu stanoví odměrným roztokem KBrO_3 na methylovaný; 1 ml 0,1 n roztoku odpovídá Sb/20 000 g antimonu.

b) Při stanovení antimonu z rozdílu stanoví se v jednom objemu roztoku arsen modifikovaným způsobem v přítomnosti trojmocného antimonu i čtyřmocného cínu a zjistí se tak spotřeba odměrného roztoku KBrO_3 na trojmocný arsen. Jiný stejně veliký objem roztoku se sráží sirovodíkem a izolované a promyté sirníky As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS_2 se rozpustí za varu v konc. kyselině sírové. Ve vzniklém roztoku se určí spotřeba odměrného bromičnanového roztoku na trojmocný arsen a antimon. Spotřeba jen na trojmocný antimon se vypočítá z rozdílu. Stanovení antimonu z rozdílu dává dobré výsledky v případě, že ve vzorku převládá antimon nad arsenem.

c) Obsahuje-li původní roztok vzorku jen trojmocný arsen i antimon a žádné jiné ionty, které by rovněž spotřebovaly odměrný roztok bromičnanový, zjistí se jeho spotřeba na trojmocný arsen a antimon bromátometricky v původním roztoku vzorku. Spotřeba na trojmocný arsen se vyšetří v jiném podílu původního roztoku vzorku modifikovaným způsobem bromátometricky.

Z rozdílů se vypočte spotřeba odměrného roztoku bromičnanového jen na troj-
mocný antimon.

О МОДИФИЦИРОВАННОМ ОБЪЕМНО АНАЛИТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА И СУРЬМЫ В СМЕСЯХ, АНТИФРИКЦИОННОМ СПЛАВЕ И В СЕРНИСТОЙ СУРЬМЯННОЙ РУДЕ

А. ИЛЕК, М. НЕДОРОСТ
Военно-техническая академия, Брно

Выводы

Определение мышьяка при помощи соли фосфорноватистой кислоты (1) модифицировано следующим образом:

Из соли мышьяковистой или мышьяковой кислоты фосфорноватисто кислым натрием в среде HCl (1:1) восстановленный, изолированный и промытый мышьяк растворяют при кипячении в концентрированной H_2SO_4 . Полученный трехвалентный мышьяк титруют в кислой среде по методу Дери (3) рабочим раствором KVO_3 до обесцвечивания метилоранжа в качестве индикатора при возникновении пятивалентного мышьяка. Вопреки этому элементарный мышьяк, восстановленный по Б. С. Эвансу (1) фосфорноватистокислой щелю, выделенный и промытый, растворяется при обыкновенной температуре в рабочем растворе иода при возникновении пятивалентного мышьяка; после растворения избыток иода титруют рабочим раствором арсенита до обесцвечивания раствора крахмала.

По этому модифицированному методу разработаны приемы для определения мышьяка в искусственных смесях соединений мышьяка, сурьмы и олова, в антифрикционных сплавах (As, Sb, Sn, Cu, Ni, Pb) и в сернистой сурьмяной руде (As, Sb, Fe, Al, Cu, S, нерастворимый остаток, влага). К разложению сплава или руды применяется концентрированная H_2SO_4 при повышенной температуре. Модифицированный метод оказался выгодным также при определении мышьяка в присутствии соединений четырехвалентных селена и теллура, которые часто находятся в грязи при производстве серной кислоты. Иодометрический способ Эванса в этом случае для определения мышьяка не пригоден, поэтому что нельзя узнать, когда из смеси элементов As, Se, Te восстановленных фосфорноватистокислой щелю, мышьяк полностью растворился в растворе иода с образованием мышьяковокислой соли. В противоположность тому элементарная смесь As, Se, Te восстановленная фосфорноватистокислой щелю в концентрированной H_2SO_4 при кипячении легко растворяется.

Объемноаналитический раствор бромата реагирует только с трехвалентным мышьяком образующим при растворении в H_2SO_4 , но с четырехвалентным селеном или теллуrom он не взаимодействует.

Разработаны далее методы для броматометрического определения сурьмы в антифрикционном сплаве или в сернистой сурьмяной руде, которые содержали, главным образом As, Sb, Sn, Pb, Ni.

Оказалось, что трехвалентная сурьма определяема в смеси с трехвалентным мышьяком и четырехвалентным оловом трояком, или прямо после устранения мышьяка или двояком по разности:

а) При прямом объемноаналитическом определении сурьмы устраняется прежде всего препятствующий трехвалентный (или пятивалентный мышьяк фосфорноватисто-кислым натрием в виде элементарного мышьяка. Фильтрат осаждается сероводородом и выделенные и промытые сульфиды: Sb_2S_3 , SuS_2 растворяются при кипячении в конц. H_2SO_4 . Образованную трехвалентную сурьму в присутствии четырехвалентного олова определяют рабочим раствором $KVgO_3$ с применением метилоранжа; 1 мл 0,1 н. раствора отвечает Sb/20000 г. сурьмы.

б) При определении сурьмы по разности определяют в одном объеме раствора модифицированным способом мышьяк в присутствии трехвалентной сурьмы и четырехвалентного олова и устанавливают этим образом израсходование объемноаналитического раствора $KVgO_3$ соответствующее трехвалентному мышьяку. Другой равный по величине объем раствора осаждают сероводородом и выделенные и промытые сульфиды As_2S_3 , Sb_2S_3 , SuS_2 растворяют при кипячении в концентрированной серной кислоте.

В полученном растворе определяют количество рабочего раствора бромата соответствующее трехвалентным мышьяку в сурьме. Количество соответствующее только трехвалентной сурьме вычисляется из разности. Это определение сурьмы дает хорошие результаты в том случае, если в образце сурьма преобладает над мышьяком.

в) Если первоначальный раствор образца содержит только трехвалентные мышьяк и сурьму и никакие другие ионы, которые тоже использовали бы рабочий раствор бромата, определяют его израсходование для трехвалентных мышьяка и сурьмы броматометрическим способом в первоначальном растворе образца. Израсходование для трехвалентного мышьяка определяется в другой части первоначального раствора образца броматометрическим путем по модифицированному методу. Из разности вычисляют количество рабочего раствора бромата, израсходованного только для трехвалентной сурьмы.

Получено в редакции 17-го ноября 1952 г.

ÜBER EINE MODIFIZIERTE MASSANALYSEN METHODE DER BESTIMMUNG VON ARSEN UND ANTIMON IN METALLMISCHUNGEN, WEISSMETALL UND SCHWEFELANTIMONERZEN

A. Jílek, M. Nedorost

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

In der vorliegenden Abhandlung wird eine modifizierte Methode zur Bestimmung von Arsen nach Evans [1] beschrieben. Danach wird in der Gegenwart von verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1:1) aus Verbindungen von dreiwertigem oder fünfwertigem Arsen durch $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausreduziertes und isoliertes Elementararsen in erhitzter konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Das entstandene dreiwertige Arsen wird unter Erwärming in einer saueren Lösung nach Györy [3] mit 0,1 n Lösung von KBrO_3 zur Methylorange-Entfärbung als Indikator titriert. Auf Grund der angeführten modifizierten Methode wurde ein Verfahren zur Bestimmung von Arsen in künstlichen Mischungen von Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen, in Weissmetallegerungen (As, Sb, Sn, Cu, Ni, Pb) und in schwefelantimonhaltigen Erzen (As, Sb, Fe, Al, Cu, S, unlösbarer Rest, Feuchtigkeit) ausgearbeitet. Zur Zersetzung des Erzes oder der Legierung wurde konzentrierte Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur verwendet.

Die modifizierte Methode wurde auch zur Bestimmung von Arsen in Anwesenheit von vierwertigen Selen- oder Tellurverbindungen, welche sich oft im Schlamm bei der Erzeugung von Schwefelsäure vorfinden, vorteilhaft angewendet. In diesem Falle kann die jodometrische Methode von Evans nicht angewendet werden.

Im Zusammenhang mit der vorgeschlagenen Arsenbestimmung wurden auch Verfahren für die modifizierte bromatometrische Bestimmung von Antimon in Weissmetall oder in schwefelantimonhaltigen Erzen ausgearbeitet. Die Proben enthielten hauptsächlich: As, Sb, Sn, Cu, Pb, Ni.

In die Redaktion eingelangt den 17. XI. 1952

LITERATURA

1. Evans, *Analyst* 54, 523 (1929).
2. Sevrjukov, *Zavodskaja Laboratorija* 6, 427 (1937).
3. Vinokurova, *Z. anal. Chem.* 32, 415 (1893).
4. Jílek, *Odměrná analýsa II*, Praha, 1951, 327.
5. Jílek—K o t a, *Vázková analýsa a elektroanalýsa II*, Praha, 1951, 220.

Došlo do redakcie 17. XI. 1952