

Marian Kowalczyk

Zastosowanie metody współstrącania do wydzielenia
śladowych ilości zanieczyszczeń z roztworów
trójchlorku antymonu

Praca wykonana w Katedrze Chemii
Nieorganicznej Politechniki Śląskiej
i przedstawiona Radzie Wydziału
Chemicznego w celu uzyskania stopnia
naukowego doktora

Gliwice 1965

Promotor: Doc.dr inż. Tadeusz Pukas

S.
S. 70
S. 73
S. 91
S. 86
S. 08

546.863.131-064: 543 064 (043)



35693

D183/05

**Składam serdeczne podziękowanie Panu Docentowi
Tadeuszowi Pukasowi za życzliwe rady i cenne
wskazówki udzielane mi podczas wykonywania niniejszej
pracy.**

Spis treści

	strona
1. Cel i geneza pracy	6
2. Metody analityczne	12
2.1. Spektrofotometryczna metoda oznaczania śladowych ilości arsenu w metalicznym antymonie	13
2.1.1. Przygotowanie roztworu do analizy oraz warunki destylacji trójchlorku arsenu	15
2.1.2. Oznaczanie arsenu w postaci błękitu arsenomolibdenowego	18
2.1.3. Sprawdzenie przydatności metody	22
2.1.4. Wyznaczanie krzywej wzorewej	24
2.1.5. Wyznaczanie powtarzalności metody	25
2.1.6. Wpływ obcych jonów	27
2.1.7. Oznaczenie arsenu w antymonie, sposób postępowania	29
2.1.8. Opis urządzenia do destylacji	31
2.1.9. Wyniki i wnioski	34
2.2. Oznaczenie arsenu w trójsiarczku antymonu	35
2.2.1. Oznaczenie arsenu w trójsiarczku antymonu, sposób postępowania	37
2.3. Spektrofotometryczna metoda oznaczania śladowych ilości miedzi w metalicznym antymonie	38
2.3.1. Oznaczanie miedzi w obecności jonów antymonu	41

2.3.2.	Oznaczanie miedzi po usunięciu antymonu jako składnika podstawowego	47
2.3.3.	Wpływ obcych jonów	49
2.3.4.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	51
2.3.5.	Oznaczanie miedzi w metalicznym antymonie, sposób postępowania	52
2.3.6.	Wyniki i wnioski	53
2.4.	Spektrograficzna metoda oznaczania śladowych ilości miedzi w metalicznym antymonie	56
2.4.1.	Opis urządzenia do elektrolitycznego wydzielania kationów na elektrodach węglowych	60
2.4.2.	Elektrolityczne wydzielanie śladowych ilości miedzi	61
2.4.3.	Oznaczanie miedzi w metalicznym antymonie, sposób postępowania	68
2.4.4.	Wyniki i wnioski	70
2.5.	Spektrofotometryczna metoda oznaczania małych ilości srebra w trójsiarczku antymonu	76
2.5.1.	Wyznaczanie krzywej wzorcowej	78
2.5.2.	Sprawdzenie przydatności metody	79
2.6.	Alkalimetryczna metoda oznaczania wolnego chlorowodoru w roztworze trójchlorku antymonu w kwasie solnym	81

2.6.1.	Sprawdzenie przydatności reakcji hydro- lizy SbCl_3 do ilościowego oznaczania HCl w roztworze trójchlorku antymonu	83
2.6.2.	Sprawdzenie przydatności reakcji hydro- lizy SbCl_3 do ilościowego oznaczania HCl w roztworach uzyskanych po częściowym strąceniu antymonu jako Sb_2S_3	85
2.7.	Potencjometryczna metoda oznaczania H_2S w roztworze trójchlorku antymonu	90
2.7.1.	Sposób wykonania oznaczenia	91
3.	Współstrącanie zanieczyszczeń z roztworów trójchlorku antymonu z osadem trójsiarczku antymonu	94
3.1.	Wstęp	95
3.2.	Współstrącanie arsenu z osadem trójsiarcz- ku antymonu	102
3.2.1.	Wpływ stężenie HCl w roztworze trójchlor- ku antymonu na współstrącanie arsenu z osadem Sb_2S_3	104
3.2.2.	Wpływ stężenia SbCl_3 na współstrącanie arsenu oraz na zawartość jonów siarcz- kowych w roztworze po oddzieleniu Sb_2S_3	109
3.2.3.	Wpływ czasu kontaktu osadu Sb_2S_3 z roz- tworem na wyniki współstrącania arsenu	113
3.2.4.	Współstrącanie arsenu w obecności jonów miedzi	115

3.2.5.	Współstrącanie arsenu z osadem Sb_2S_3 z roztworów trójchlorku antymonu w rozpuszczalnikach organicznych	118
3.2.6.	Wpływ zawartości wody w rozpuszczalnikach organicznych na współstrącanie arsenu	125
3.2.7.	Współstrącanie arsenu z osadem Sb_2S_3 strąconym z homogenicznych roztworów	129
3.2.8.	Współstrącanie arsenu /V/ z osadem Sb_2S_3	134
3.2.9.	Usuwanie arsenu z roztworu trójchlorku antymonu w kwasie solnym, przy pomocy warstwy Sb_2S_3	137
3.3.	Współstrącanie miedzi z osadem trójsiarczku antymonu	141
3.4.	Współstrącanie srebra z osadem trójsiarczku antymonu	144
3.5.	Współstrącanie bizmutu, cyny, ołowiu i rtęci z osadem Sb_2S_3	146
	Wnioski	148
	Literatura	153

1. Cel i geneza pracy

Otrzymywanie preparatów wysokiej czystości stało się przedmiotem intensywnych badań w ostatnich latach. Tak duże zainteresowanie tym zagadnieniem spowodowane zostało rozwojem niektórych gałęzi techniki, a przede wszystkim elektroniki oraz badaniami nad wykorzystaniem energii jądrowej. Zastosowanie metali, ich stopów oraz związków nieorganicznych o własnościach półprzewodnikowych w elektronice do produkcji diod, tranzystorów, elementów prostowniczych, termistorów i t.p. oraz stawiane przez elektronikę coraz to wyższe wymagania czystości tych preparatów powodują szybki rozwój prac związanych z usuwaniem i oznaczaniem śladowych ilości zanieczyszczeń w metalach i ich solach.

Problem otrzymywania preparatów nieorganicznych wysokiej czystości referowany jest w wielu publikacjach /1 - 18/. Duże trudności, jakie napotyka się przy oznaczaniu śladowych zawartości pierwiastków sprawiają, że ukazujące się na ten temat prace /1, 5, 13, 15/ nie posiadają dostatecznej oceny analitycznej stosowanego procesu oczyszczania. Przeważnie rejestrowana jest obecność zanieczyszczeń w substancji wyjściowej i to bardzo często metodami półilościowymi na przykład spektrograficznie, a następnie stwierdza się zmniejszenie zawartości tych zanieczyszczeń lub ich nieobecność w produkcie końcowym.

Należy podkreślić różnicę w pojęciu czystości substancji

nieorganicznych jaka zaszła na przestrzeni ostatnich lat w związku z rozwojem wyżej wymienionych gałęzi techniki. W okresie przedwojennym materiałami wysokiej czystości nazywano te, w których zawartość zanieczyszczeń była rzędu 10^{-2} - 10^{-3} %. Obecnie przemysł reaktorowy wymaga niektóre materiały, w których zanieczyszczenia nie powinny przekraczać 10^{-4} %. Rozwój elektroniki spowodował wzrost zapotrzebowania na materiały o jeszcze wyższej czystości. Zawartość zanieczyszczeń w wielu przypadkach nie może przekraczać 10^{-5} %, a czasami powinna być poniżej 10^{-6} - 10^{-7} % /19, 20/. W związku z tym zaistniała konieczność usystematyzowania pojęcia ilości zanieczyszczeń. M i n c z e w s k i /21/ proponuje wprowadzenie następującego podziału:

ślady	-	zawartość zanieczyszczeń rzędu	10^{-1} - 10^{-3} %
mikroślady	-	"	" 10^{-3} - 10^{-6} %
ultramikroślady	-	"	" 10^{-6} - 10^{-9} %
submikroślady	-	"	" $>10^{-9}$ %

Jednym z metali mającym duże znaczenie w elektronice jest antymon. Służy on do sporządzania stopów o własnościach półprzewodnikowych z takimi metalami jak: gal, ind, tal i inne. Ze względu na dużą zawartość antymonu w tych stopach dochodzącą w niektórych przypadkach do 80 % /1, 5/ konieczna jest wysoka czystość tego metalu. Dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń w antymonie "półprzewodnikowym" nie powinny przekraczać 10^{-5} - 10^{-6} %, a niektóre zanieczyszczenia takie jak: bor, miedź, kobalt, nikiel i srebro 10^{-7} % /19, 20/.

Substancją wyjściową do otrzymywania antymonu wysokiej

czystości jest najczęściej trójchlorek antymonu /1, 5, 6, 10-12, 15, 22/. Stosunkowo niska temperatura wrzenia SbCl_3 pozwala na łatwe pozbycie się zanieczyszczeń tworzących chlorki trudno lotne. Metodą destylacji można również znacznie obniżyć zawartość arsenu i cyny, których chlorki odznaczają się niższą temperaturą wrzenia niż trójchlorek antymonu. W tym przypadku stosuje się destylację roztworu SbCl_3 w kwasie solnym, przy czym arsen w postaci AsCl_3 i cyna w postaci SnCl_4 destylują na początku łącznie z kwasem solnym. Rozkład zanieczyszczeń w procesie destylacji trójchlorku antymonu w kwasie solnym badany był przez G o r s t e j n a i współpracowników /22/, którzy stwierdzili, że frakcja środkowa destylatu zbierana od temperatury 219°C zawiera blisko stokrotnie mniejszą zawartość arsenu w porównaniu z substancją wyjściową. Efekt usuwania cyny i bizmutu przy destylacyjnym oczyszczaniu SbCl_3 jest znacznie niższy.

Z oczyszczonego tą metodą trójchlorku antymonu otrzymuje się trójtlenek antymonu, a z niego metaliczny antymon przez redukcję tlenku antymonowego wodorem. Otrzymany metal oczyszcza się dodatkowo metodą strefowego topienia /11/. Można również otrzymać metaliczny antymon metodą elektrolityczną. Elektrolitem jest przeważnie roztwór SbCl_3 w kwasie solnym /6, 10, 15/. Dla uzyskania metalu najwyższej czystości elektrolit nie powinien zawierać metalicznych zanieczyszczeń redukujących się przy niskim potencjale elektrodowym. Antymon wysokiej czystości utrzymuje się również metodą próżniowej rafinacji /13/ oraz w termicznym rozkładzie SbH_3 /5/.

W wyniku prowadzonych badań nad opracowywaniem metod otrzymywania substancji nieorganicznych wysokiej czystości, w roku 1959 opracowałem metodę otrzymywania metalicznego antymonu wysokiej czystości. Substancją wyjściową był SbCl_3 cz. f-my POCh, który oczyszczano trzema metodami: metodą współstrącania zanieczyszczeń z osadem Sb_2S_3 , metodą destylacji oraz wytrącaniem krystalicznego produktu hydrolizy soli antymonowych dużą ilością wody. Substrat zanieczyszczony był głównie arsenem i cyną, których zawartość zanieczyszczeń była rzędu $10^{-2} - 10^{-3} \%$ oraz niewielką ilością rzędu $10^{-4} - 10^{-5} \%$ miedzi, srebra, żelaza, krzemu, rtęci, bizmutu, wapnia i magnezu. Sposób postępowania przy oczyszczaniu trójchlorku antymonu był następujący: SbCl_3 rozpuszczano w 3 n HCl uzyskując roztwór o stężeniu 0,5 kg SbCl_3 /litr, który następnie wysycano gazowym siarkowodorem do pojawienia się niewielkiej ilości Sb_2S_3 . Osad siarczku odsączano, a przesącz wysycano H_2S ponownie. Siarczek antymonowy wytrącano trzykrotnie. Przesącz po oddzieleniu Sb_2S_3 rozcieńczano dziesięciokrotną ilością wody destalowanej, uzyskując krystaliczny, pomarańczowy osad produktów hydrolizy soli antymonowych. Osad ten odsączano, przemywano wodą i roztwarzano w 6 n HCl. Z uzyskanego roztworu oddestylowywano najpierw wodę i kwas solny, a następnie SbCl_3 . Odbierało tylko frakcję środkową o temperaturze wrzenia powyżej 219°C . Oczyszczony trójchlorek antymonu rozpuszczano w 3 n roztworze HCl sporządzając roztwór o stężeniu 0,2 kg SbCl_3 /litr, po czym wydzielano z niego elektrolitycznie metaliczny antymon. Anodą i katodą były pręty węglowe spektralnie czyste firmy POCh.

Przestrzeń anodową od katodowej oddzielano diafragmą sporządzoną ze spieku szklanego.

Wszystkie etapy procesu oczyszczania oraz gotowy produkt analizowano metodą spektrograficzną. Stwierdzono dużą skuteczność usuwania metodą współstrącania takich jonów jak: Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} . Linie spektralne tych pierwiastków stwierdzono tylko w pierwszym osadzie nośnika Sb_2S_3 . Znacznie słabiej wydzielali się w podanych warunkach arsen. Linie spektralne tego pierwiastka stwierdzono we wszystkich osadach Sb_2S_3 . W uzyskanym podaną metodą antymonie stwierdzono obecność śladowych ilości miedzi, srebra i żelaza rzędu 10^{-5} - 10^{-6} % oraz nieco większą zawartość arsenu rzędu 10^{-4} %.

W celu otrzymania antymonu o wyższej czystości koniecznym okazało się dokładniejsze zbadanie rozkładu zanieczyszczeń oraz ustalenie parametrów, od których zależy ich wydzielanie, we wszystkich etapach oczyszczania trójchlorku antymonu. Stosunkowo dobrze przebadana jest metoda destylacyjnego oczyszczania SbCl_3 /22/. Niewiele natomiast można znaleźć w literaturze technicznej danych na temat możliwości usuwania zanieczyszczeń ze stężonego roztworu trójchlorku antymonu metodą współstrącania ich z osadem trójsiarczku antymonu.

W przedstawionej pracy podjęto próby nad ustaleniem i zbadaniem parametrów, od których zależy usuwanie większych zawartości $/10^{-1}$ - 10^{-2} %/ oraz śladowych zawartości $/10^{-4}$ - 10^{-6} %/ następujących zanieczyszczeń: arsenu, bizmutu, cyny, miedzi, ołowiu, rtęci i srebra metodą współstrącania z osa-

dem Sb_2S_3 . Prowadzenie tego rodzaju badań wymagało opracowania szeregu bardzo czułych metod oznaczania śladowych ilości metali w SbCl_3 , w Sb_2S_3 i w metalicznym antymonie. Dla ustalenia optymalnych warunków współstrącania koniecznym okazało się również opracowanie metod oznaczania HCl i H_2S w roztworach trójchlorku antymonu. Praca niniejsza składa się więc z dwu części. W pierwszej umieszczono metody analityczne stosowane w badaniach współstrącania, w drugiej zaś podano wyniki badań nad współstrącaniem zanieczyszczeń trójchlorku antymonu z osadem Sb_2S_3 .

2. Metody analityczne

2.1. Spektrofotometryczna metoda oznaczania śladowych ilości arsenu w metalicznym antymonie

Powszechnie znana i bardzo często stosowana metoda kolorymetrycznego oznaczania śladowych ilości arsenu polega na powstawaniu intensywnie zabarwionego produktu reakcji redukcji kompleksu arsenomolibdenowego.

Większe stężenia obcych jonów przeszkadzają wykonaniu oznaczenia tą metodą. Niemożliwe jest również oznaczenie arsenu w obecności dużego stężenia jonów antymonu /23/, gdyż w warunkach powstawania błękitu molibdenowego tworzy się trudno rozpuszczalny osad produktów hydrolizy. Z tego powodu oznaczenie małych ilości arsenu w metalicznym antymonie wymaga zastosowania wstępnej operacji wyodrębnienia i zagęszczenia jonów arsenu. Wykorzystana jest w tym celu lotność arsenowodoru oraz chlorku i bromku arsenawego /23 - 26/. Często stosowana jest ekstrakcja z silnie kwaśnych roztworów halogenowanych połączeń arsenu organicznymi rozpuszczalnikami /24, 27-32/ lub ekstrakcja organicznymi rozpuszczalnikami kompleksu arsenowego z solą dwuetyloaminy kwasu dwuetylodwutiokarbaminowego również ze środowiska kwaśnego /24, 33/. Arsen można ponadto wydzielić metodą współstrącania z wodorotlenkiem żelazowym /24, 29, 34/ lub z osadem fosforanu amonowomagnezowego /24, 35, 36/.

Z wymienionych powyżej metod wydzielenia arsenu jedynie metody destylacji chlorowcowych związku arsenu oraz współstrącania As /V/ z $MgNH_4PO_4$ dają zadawalające rezul-

taty przy wyodrębnianiu arsenu z roztworu, którego podstawowym składnikiem są związki antymonu. Zastosowanie innych metod napotyka na duże trudności z powodu zbliżonych własności chemicznych odpowiednich związków arsenu i antymonu.

W pracy niniejszej zastosowano metodę destylacyjnego oddzielania arsenu, dającą w stosunkowo krótkim czasie bardzo dobre rezultaty, o ile prowadzona jest w ściśle określonych warunkach i przy zastosowaniu odpowiedniego urządzenia do destylacji.

Część doświadczalna

Odczynniki i roztwory:

Kwas solny ok. 6 n nie zawierający arsenu. Stężony kwas solny /1,19/ ekstrahowano 4-krotnie benzenem stosując 50 ml C_6H_6 na 1 litr kwasu. Kwas po ekstrakcji rozcieńczono wodą w stosunku 1 : 1, dodawano siarczanu hydrazyny /2 g na 2 litry roztworu/, następnie destylowano w aparaturze szklanej odrzucając 1/4 objętości w przedgonie.

Kwas azotowy stęż., /1,4/ destylowany w aparaturze szklanej.

Brom - destylowany w aparaturze szklanej.

Chlorowodorek hydroksylaminy cz.d.a.

Siarczan hydrazyny cz.d.a.

Molibdenian amonowy 1 % roztwór. 1 g molibdenianu amonowego cz.d.a. rozpuszczano w 10 ml wody destylowanej i do-

dawano 90 ml H_2SO_4 7 n.

Siarczan hydrazyny 0,25 % roztwór wodny.

Roztwór odczynnika: Bezpośrednio przed użyciem mieszano 5 ml roztworu molibdenianu amonowego i 0,5 ml siarczanu hydrazyny w kolbce miarowej poj 50 ml i dopełniano wodą destylowaną do kreski.

Roztwór wzorcowy arsenu: 0,132 g As_2O_3 cz.d.a. rozpuszczano w 4 ml 1 n NaOH lekko ogrzewając, rozcieńczono 10 ml wody destylowanej, zakwaszono 1 n kwasem solnym do pH ok. 3 i rozcieńczano roztwór do 100 ml. 1 ml tego roztworu zawiera 1000 μ g As. Z tego roztworu uzyskiwano roztwory bardziej rozcieńczone: 10 μ g/1 ml i 5 μ g/1 ml.

A p a r a t u r a

Spektrofotometr uniwersalny VSU-1 f-my Zeiss.

2.1.1. Przygotowanie roztworu do analizy oraz warunki destylacji tróchlorku arsenu

W metodzie destylacyjnego wydzielenia arsenu w postaci $AsCl_3$ często stosowany sposób /23, 24, 26, 37/ przygotowania roztworu polega na roztwarzaniu próbki badanego metalu w stężonym kwasie azotowym. Nadmiar kwasu azotowego usuwany jest następnie przez odparowanie roztworu z kwasem siarkowym do białych dymów. Do pozostałości po odparowaniu dodawany jest kwas solny i bromowodorowy oraz substancje redukujące

w celu redukcji arsenu z piątego stopnia utlenienia do trzeciego stopnia. Następnie chlorek arsenawy łącznie z nadmiarem kwasu solnego oddestylowywany jest do odbieralnika zawierającego wodę destylowaną lub inne ciecze pochłaniające /38, 39/. Temperatura początkowa wynosi ok. 107°C /temperatura wrzenia azeotropu kwasu solnego/ pod koniec destylacji wzrasta do 111°C , a czasami do 120°C .

Ten sposób postępowania nie nadaje się do oznaczania arsenu w metalicznym antymonie. Przygotowanie roztworu do destylacji jest długotrwałe. W przypadku stosowania większych odważek próbki, powstały w wyniku reakcji utlenienia kwas antymonowy utrudnia całkowite usunięcie kwasu azotowego, szkodliwego dla destylacyjnego wydzielenia arsenu. Ponadto wysoka temperatura w końcowej fazie destylacji powoduje przedostawanie się znacznym ilości antymonu do destylatu.

W celu uniknięcia jednoczesnej częściowej destylacji SbCl_3 Norwitz i Cohen /23/ polecają stosowanie niższej temperatury w czasie destylacji, około 92°C - 95°C . Przy sprawdzaniu tej metody nie uzyskano jednak powtarzalnych wyników.

W pracy niniejszej zastosowano do roztwarzania antymonu mieszaninę ciekłego bromu i kwasu solnego uzyskując znacznie lepsze rezultaty w porównaniu z metodą opisaną wyżej. Wyższa temperatura wrzenia powstałego trójbromku antymonu utrudnia przedostawanie się antymonu do destylatu. Dzięki zastosowaniu bromu jako utleniacza uzyskano znaczne skrócenie czasu przygotowania roztworu do destylacji, z około dwu godzin w metodzie z kwasem azotowym do około 10 min. w metodzie z ciekłym bromem. Ponadto użycie bromu pozwala na stosowanie większych

odważek antymonu do analizy. Ma to duże znaczenie przy oznaczaniu bardzo małych zawartości arsenu rzędu 10^{-5} - 10^{-6} %.

Celem stwierdzenia w jakim stopniu metoda przygotowania roztworu do destylacji wpływa na zawartość antymonu w destylacie, wykonano kilka destylacji roztworów uzyskanych po rozтворzeniu jednogramowych odważek metalicznego antymonu w kwasie azotowym oraz mieszaninie kwasu solnego i ciekłego bromu.

Destylowano roztwory o różnym stężeniu antymonu. Destylację przerywano, gdy objętość kwasu solnego w kolbce destylacyjnej zmniejszała się do 1/3 objętości początkowej. W destylacie oznaczano antymon przy pomocy zieleni brylantowej /40/. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Wyniki oznaczeń antymonu w destylatach. Do odbieralnika dodawano przed destylacją 5 ml H_2O .

Objętość roztworu wyjściowego ml	Ilość antymonu w destylacie mg					
	Roztworzono Sb w HNO_3			Roztworzono Sb w mieszaninie $HCl + Br_2$		
10	0,8	1,5	1,0	0,06	0,08	0,04
15	0,18	0,20	0,6	0,02	0,01	0,02
20	0,10	0,15	0,20	0,01	0,015	0,01

2.1.2. Oznaczanie arsenu w postaci błękitu arsenomolibdenowego

Arsen na piątym stopniu utlenienia w środowisku kwaśnym tworzy z molibdenianem heteropolikwas o sumarycznym wzorze $H_3/As(Mo_3O_{10})_4$ /24, 34, 41/.

Substancje redukujące mogą zredukować jony molibdenowe do niższego stopnia utleniania. Powstały w wyniku reakcji związek nazywany jest błękitem molibdenowym powodującym niebieskie zabarwienie wodnego roztworu.

W zależności od kwasowości roztworu oraz od rodzaju użytego do reakcji reduktora, redukcji mogą ulec wszystkie jony molibdenowe zawarte w kompleksie arsenowym.

Przy wyższym pH redukcji ulega Mo /VI/ zawarty zarówno w heteropolikwasie, jak i w nadmiarze użytego do reakcji molibdenianu amonowego. W środowisku bardziej kwaśnym redukcji ulega tylko kompleks arsenomolibdenowy. Kwasowość nie może być zbyt wysoka, gdyż to z kolei osłabia intensywność zabarwienia roztworu. Stwierdzono, że w kwasie siarkowym o stężeniu powyżej 1,5 n nie zachodzi powstawanie błękitu arsenomolibdenowego /42/.

Do celów analitycznych korzystne są tylko takie warunki, w których redukcji ulega jedynie heteropolikwas arsenomolibdenowy.

W literaturze technicznej można znaleźć wiele sprzecznych danych na temat optymalnych warunków tworzenia się błękitu molibdenowego. Z tych powodów koniecznym okazało się ustalenie najkorzystniejszego składu roztworu oraz

jego kwasowości podczas reakcji redukcji. Wykonano w tym celu szereg oznaczeń znanych ilości arsenu używając odczynnika zawierającego zmienne ilości kwasu siarkowego. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 2.

Tablica 2. Wpływ kwasowości roztworu na redukcję molibdenu zawartego w kompleksie arsenomolibdenowym i w nadmiarze odczynnika. Adsorpcję światła mierzono przy $\lambda = 840$ m μ .

Dodano As μ g	Stężenie H_2SO_4 w końcowym roztworze N	Absorpcja światła próbki ślepej mierzona wzgl. wody l=2 cm	Absorpcja światła próbki mierzona wzgl. wody l=2 cm	Absorpcja światła próbki mierzona wzgl. ślepej próbki l=2 cm
4,5	0,19	silnie zabarwiona	silnie zabarwiona	nie mierzono
4,5	0,29	"	"	" "
4,5	0,38	0,144	0,334	0,230
4,5	0,42	0,030	0,312	0,282
4,5	0,51	0,018	0,323	0,305
4,5	0,62	0,005	0,295	0,290
4,5	0,86	0,005	0,305	0,300

We wszystkich pomiarach zawartość molibdenianu amonowego wynosiła 0,5 %, a siarczanu hydrazyny 0,0015 %.

Spośród wielu stosowanych substancji /24, 37/ do redukcji kompleksu arsenomolibdenowego wybrano siarczan hydrazyny, który reaguje z kompleksem dopiero w temperaturze około 100°C.

Ustalono również doświadczalnie optymalną ilość tej substancji w odczynniku. Wyniki zestawiono w tablicy 3.

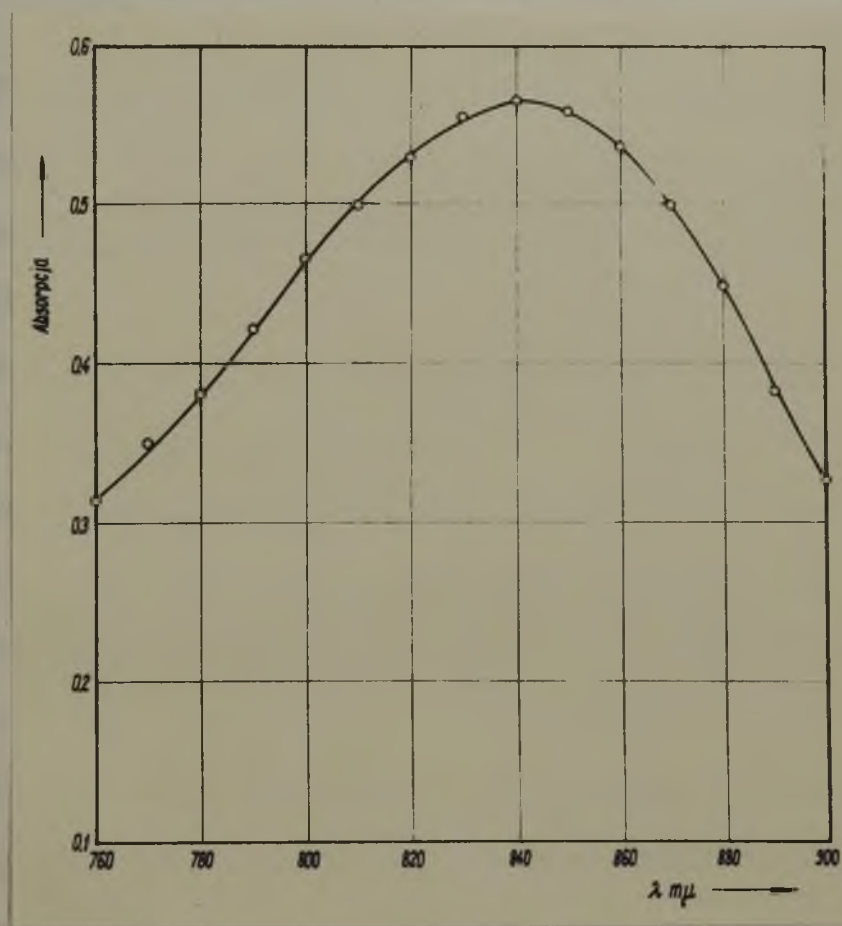
Tablica 3. Wpływ zawartości $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ w roztworze odczynnika na redukcję kompleksu molibdenianoarsenowego.

We wszystkich pomiarach zawartość molibdenianu amonowego wynosiła 0,5 %, a stężenie kwasu siarkowego 0,62 gramorównoważnika/litr.

Zawartość $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ w odczynn. %	Absorpcja światła ślepej próbki wzgl. wody l=2 cm	Absorpcja światła badanej próbki l= 2 cm			
		Dodano 6 μg As		Dodano 8 μg As	
		Δ wzgl. wody	Δ wzgl. śle- pej próby	Δ wzgl. wody	Δ wzgl. śle- pej próby
0,001	0,001	0,379	0,378	0,471	0,470
0,002	0,003	0,404	0,401	0,543	0,540
0,003	0,006	0,407	0,401	0,526	0,520
0,004	0,012	0,417	0,405	0,527	0,515
0,005	0,009	0,404	0,395	0,499	0,490

Z przedstawionych danych w tablicy 2 wynika, że absorpcja światła ślepej próby mierzona względem wody jest najniższa, gdy w roztworze odczynnika stężenie kwasu siarkowego jest wyższe od 0,6 n. Przy tej kwasowości nie stwierdzono obniżenie intensywności zabarwienia roztworu. W dalszych oznaczeniach stężenie kwasu siarkowego w odczynniku wynosiło około 0,65 gramorównoważnika/litr, a zawartości molibdenianu amonowego i siarczanu hydrazyny odpowiednio: 0,1 % i 0,0025 %.

Zbadano również przebieg krzywej absorpcji światła dla roztworu zawierającego 10 μg As w 10 ml roztworu w zakresie długości fal 700 - 900 nm. Przebieg krzywej absorpcji przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zależność absorpcji światła od długości fali.

Maksimum absorpcji światła leży przy długości fali 835 - 845 nm. Jako analityczną długość wybrano 840 nm. Otrzymany kompleks arsenowy jest trwały, zabarwienie

roztworu nie zmieniało się nawet po kilku dniach. Absorpcja światła tego roztworu zależy wprost proporcjonalnie od stężenia As w końcowym roztworze.

2.1.3. Sprawdzenie przydatności metody

W celu sprawdzenia przydatności metody wykonano 3 serie próbnych oznaczeń arsenu posługując się roztworami wzorcowymi As oraz metalicznym antymonem wysokiej czystości /43/.

W I serii oznaczeń wprowadzano znane ilości roztworu wzorcowego arsenu do zlewek poj. 50 ml i po dodaniu 10 ml stężonego kwasu azotowego, odparowywano zawartości zlewek do sucha. Do suchej pozostałości dodawano 8 ml odczynnika zawierającego mieszaninę roztworów molibdenianu i siarczynu hydrazyny, a następnie zlewki ogrzewano wrzącą wodą w ciągu 15 minut. Zabarwione roztwory przelewano do kolbek miarowych pojemności 10 ml i dopełniano wodą do kreski, po czym mierzono absorpcję światła przy długości fali

$$\lambda = 840 \text{ m}\mu.$$

W II serii oznaczeń dodawano znane ilości arsenu do 1-gramowych odważek antymonu, roztwarzano metal w mieszaninie $\text{HCl} + \text{Br}_2$ i oddzielano arsen od antymonu metodą destylacji. Detylat odparowywano z kwasem azotowym do sucha i oznaczano w suchej pozostałości arsen podobnie jak w I serii oznaczeń.

W III serii oznaczeń dodawano znane ilości As do pozostałości po destylacji z ostatniego oznaczenia serii II. Po uzupełnieniu brakującej ilości kwasu solnego oznaczono arsen analogicznie jak w II serii. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 4.

Tablica 4. Wyniki oznaczeń po dodaniu znanych ilości arsenu do próbki antymonu.

Dodano As μg	Średni wynik absorpcji światła					
	$A_{\text{śr}}$					
	Seria I		Seria II		Seria III	
	Liczba oznacz.	$A_{\text{śr}}$	Liczba oznacz.	$A_{\text{śr}}$	Liczba oznacz.	$A_{\text{śr}}$
0	-	-	3	0,031	3	0,029
2	3	0,132	9	0,165	3	0,162
5	5	0,333	3	0,358	3	0,360
10	9	0,660	5	0,685	3	0,695

Wartości absorpcji światła zmierzone dla tych samych ilości As w serii II i III oznaczeń są wyższe o stałą wartość od absorpcji I serii. Przypuszczalnie powodem tych odchyłań jest antymon, który częściowo przechodzi do destylatu. Po odparowaniu destylatu z kwasem azotowym powstaje niewielka ilość nierozpuszczalnego kwasu antymonowego, rozpraszającego częściowo światło i podwyższając tym samym wyniki pomiarów absorpcji.

2.1.4. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

Krzywą wzorcową wyznaczano na podstawie oznaczeń znanych ilości arsenu w warunkach analogicznych jak w III serii oznaczeń. W tym celu odważono 1 g antymonu wysokiej czystości, roztworzono go w 15 ml HCl + 1,5 ml Br₂, przeniesiono roztwór do urządzenia do destylacji. Przeprowadzono destylację, oddzielając arsen znajdujący się w metalicznym antymonie lub odczynnikach użytych do redukcji nadmiaru bromu. Destylat odrzucono. Do pozostałości po destylacji dodawano kolejno: 2, 4, 6, 8, 10 µg As oraz każdorazowo 10 ml kwasu solnego, po czym oddestylowywano wprowadzony arsen łącznie z kwasem solnym do odbieralnika zawierającego 5 ml wody destylowanej. We wszystkich oznaczeniach wykorzystano ten sam roztwór po destylacji, zmieniając tylko ilość dodanego arsenu oraz uzupełniając kwas solny. Destylację przerywano, gdy objętość destylatu wzrastała dwukrotnie. Roztwór destylatu odparowywano do sucha i postępowano z nim w taki sam sposób jak w oznaczeniach serii I. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 5. Zależność wartości absorpcji światła od stężenia arsenu jest w tych granicach /0 - 10 µg As/ prostoliniowa.

Tablica 5. Zależność absorpcji światła od zawartości arsenu w próbce.

Lp.	Dodano As μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła przy $\lambda = 840 \text{ m}\mu$ A $l = 2 \text{ cm}$
1.	0	3	0,029
2.	2	3	0,162
3.	4	3	0,300
4.	6	3	0,433
5.	8	3	0,510
6.	10	3	0,695

2.1.5. Wyznaczenie powtarzalności metody

W celu wyznaczenia powtarzalności metody wykonano 9 oznaczeń znanych ilości As w 1 gramowych odważkach antymonu. Uzyskane dane zestawiono w tablicy 6, podając równocześnie wyliczone na podstawie wzorów statystycznych /44/ odchylenia standardowe średniego wyniku \bar{S} , błąd względny precyzji \bar{v} oraz przedział ufności \bar{u} na poziomie 95 %.

Tablica 5. Ocena powtarzalności oznaczenia arsenu

Dodano As μg	Oznaczono As μg	B ł ą d	
		μg	%
2,00	2,00	0,00	0,0
2,00	2,12	+0,12	+6,0
2,00	2,00	0,00	0,0
2,00	2,06	+0,06	+3,0
2,00	2,07	+0,07	+3,5
2,00	2,00	0,00	0,0
2,00	1,95	-0,05	-2,5
2,00	2,01	+0,01	+0,5
2,00	1,96	-0,04	-2,0

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 2,02$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \bar{x}^2}{n/n-1}} = \pm 0,0182$$

$$\bar{v} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,9 \%$$

$$\bar{u} = \bar{x} \pm t s = 2,02 \pm 0,042$$

2.1.6. Wpływ obcych jonów

W destylacie oprócz jonów arsenu mogą być również jony antymonu oraz jony domieszek metalicznego antymonu tworzących łatwo lotne chlorki. W próbkach antymonu stwierdzono między innymi występowanie zanieczyszczeń cyny i germanu. Chlorki tych pierwiastków odznaczają się stosunkowo niską temperaturą wrzenia. Dla stwierdzenia w jakim stopniu obecność w destylacie jonów antymonu, cyny i germanu zmienia wyniki oznaczenia As, do zlewek poj. 50 ml wprowadzono znane ilości roztworów wzorcowych arsenu oraz kolejno określone ilości roztworów wzorcowych antymonu, cyny i germanu. Po dodaniu 10 ml kwasu solnego i 10 ml kwasu azotowego zawartość zlewek odparowano do sucha i oznaczano w suchej pozostałości arsen. Wykonano również oznaczenia znanych ilości As w destylacie uzyskanym po destylacji roztworu powstałego w wyniku roztworzenia w mieszaninie $\text{HCl} + \text{Br}_2$ 1-gramowych odważek antymonu z dodatkiem określonych ilości roztworu wzorcowego cyny. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 7.

Tablica 7. Wpływ obcych jonów na wynik oznaczenia arsenu.

Dodano As μg	Dodano obcych jonów			Oznacząz. As μg	B ł ą d		Uwagi
	Sb mg	Sn mg	Ge mg		μg	%	
1,0	0,05	-	-	1,1	+0,1	+10	Dodano rozt. wzorc. Sb i As do zlewki i odp. do sucha po dodaniu 10 ml HNO ₃ i 10 ml HCl
1,0	0,50	-	-	1,3	+0,3	+30	"
10,0	0,50	-	-	9,6	-0,4	-4,0	"
10,0	1,00	-	-	9,5	-0,5	-5,0	"
10,0	-	0,010	-	9,6	-0,4	-4,0	Dodano rozt. wzorc. Sn i As do zlewki i odp. do sucha po dodaniu 10 ml HCl i 10 ml HNO ₃
10,0	-	0,050	-	9,4	-0,6	-6,0	"
10,0	-	0,500	-	2,0	-8,0	-80,0	"
10,0	-	0,500	-	10,2	+0,2	+2,0	Roztw. wzorc. Sn i As dodano do Sb i As oddzielono destylacyjnie
10,0	-	1,00	-	10,3	+0,3	+3,0	"
5,0	-	-	0,100	5,3	+0,3	+6,0	Dodano rozt. wzorc. Ge i As do zlewki i odp. do sucha po dodaniu 10 ml HCl i 10 ml HNO ₃
10,0	-	-	0,050	10,0	0,0	0,0	"
10,0	-	-	1,00	10,3	+0,3	+3,0	"

Antymon w małych ilościach nie przeszkadza oznaczeniu. Przestrzeganie warunków destylacji AsCl_3 oraz posługiwanie się odpowiednio sporządzoną krzywą wzorcową pozawala na uniknięcie szkodliwego wpływu antymonu.

Wyniki oznaczeń arsenu po destylacyjnym oddzieleniu AsCl_3 z roztworu zawierającego domieszki cyny dowodzą, że w podanych warunkach destylacji cyna nie przedostaje się do destylatu. Również i german nie powoduje wyraźnych zmian wyników oznaczenia As.

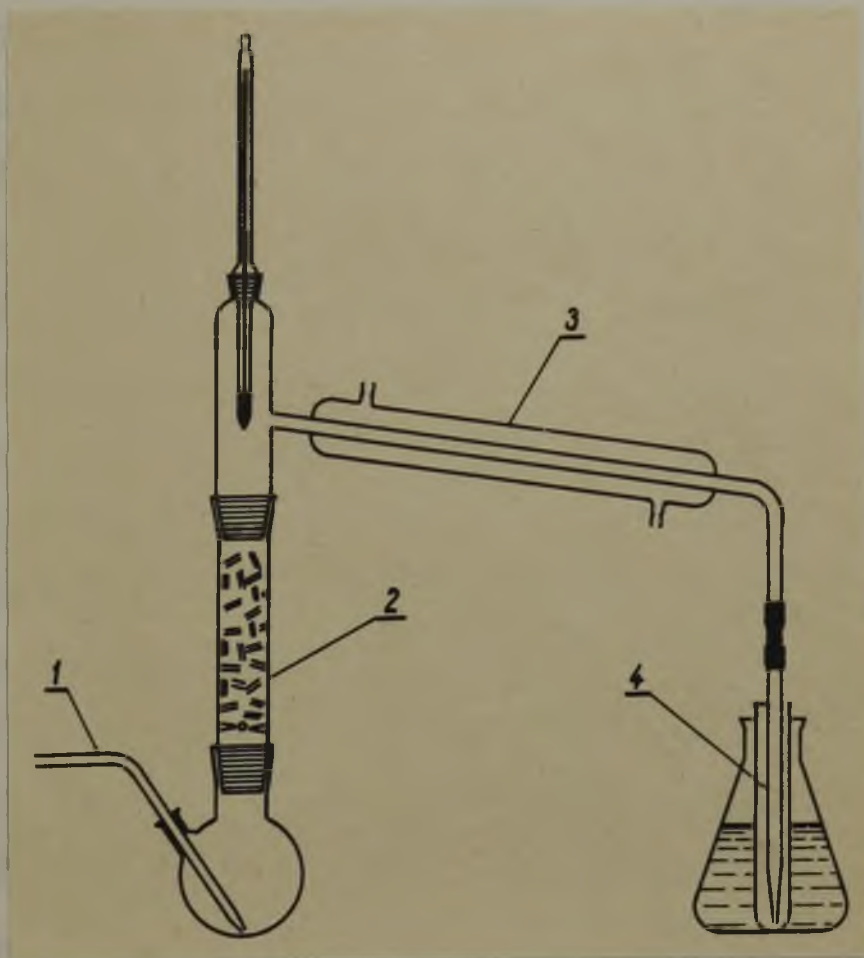
2.1.7. Oznaczenie arsenu w antymonie

Sposób postępowania

1 gramową odważkę drobno sproszkowanej w moździerzu agatowym próbki antymonu umieszcza się w zlewce poj. 50 ml, dodaje się ok. 3 ml kwasu solnego, dokładnie miesza, przykrywa zlewkę szkiełkiem zegarkowym, a następnie wlewa za pomocą pipety po ściance zlewki możliwie jak najmniejsze ilości ciekłego bromu. Po dodaniu małej porcji bromu, zawartość zlewki miesza się i po chwili dodaje następne porcje Br_2 . Ponieważ reakcja utleniania antymonu jest reakcją silnie egzotermiczną należy zlewkę chłodzić. Po dodaniu odpowiedniej ilości bromu roztwór zabarwia się na kolor brunatno-czerwony, przy czym zabarwienie to nie znika po wymieszaniu. Na dnie zlewki może znajdować się niewielka ilość nieutlenionego metalu. Zabarwiony roztwór

zlewa się znad nieprzereagowanego metalu do suchej kolbki destylacyjnej. Do zlewki dodaje się około 2 ml kwasu solnego i małymi porcjami brom, w celu utlenienia pozostałego antymonu. Czynność tę powtarza się aż do całkowitego roztworzenia antymonu. Zlewkę i szkiełko zegarkowe spłukuje się kilkakrotnie kwasem solnym, dołączając roztwór z przemycia do roztworu w kolbce destylacyjnej. Całkowita ilość użytego kwasu solnego wynosi 15 ml, a bromu 1 - 1,5 ml. Do roztworu w kolbce destylacyjnej wsypuje się 1 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i 0,5 g $\text{H}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ i szybko zestawia całe urządzenie do destylacji. W czasie wsypywania tych substancji należy zwracać uwagę, aby kryształki reduktorów nie przyklejały się do szlifów kolbki destylacyjnej. W tym celu $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ i $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ odważa się w małej fiolce długości około 4 cm i średnicy wewnętrznej ok. 0,8 cm, a następnie przechylając odpowiednio kolbkę destylacyjną wsypuje się do niej zawartość fiolki.

2.1.8. Opis urządzenia do destylacji



Rys. 2. Schemat urządzenia do destylacji trójchlorku arsenu.

Rysunek 2 przedstawia urządzenie do destylacyjnego oddzielenia arsenu. Składa się ono z kolbki okrągłodennej poj. 100 ml, do której wmontowano rurkę doprowadzającą azot /1/, z deflegmatora /2/ długości 20 cm wypełnionego małymi kawałkami rurki szklanej oraz chłodnicy /3/ dług. 20 cm z termometrem. Wszystkie części aparatury łączone były

"na szlif". Koniec chłodnicy zakończony był rurką szklaną /4/, dług. 21 cm, połączoną z chłodnicą przy pomocy kawałka węża igielitowego. Średnica wewn. rurki w miejscu połączenia z chłodnicą wynosiła 6 mm, a na końcu 2 mm. W czasie destylacji koniec tej rurki musi być zanurzony w wodzie destylowanej znajdującej się w probówce o wymiarach 18/1,5 cm. Probówkę z wodą pochłaniającą należy chłodzić. Łączenia szlifowe uszczelnia się odpowiednim smarem lub wazeliną.

Po słabym ogrzaniu roztwór w kolbce destylacyjnej odbarwia się, kolbkę ogrzewa się małym płomykiem palnika gazowego, tak aby czas destylacji wynosił około 25 min. W czasie destylacji przez roztwór przepuszcza się powolny strumień azotu z szybkością około 1 bańki na sekundę. Po oddestylowaniu 2/3 objętości użytego do roztworzenia kwasu solnego, odstawia się palnik i zwiększa przepływ azotu, aby uniknąć wciągnięcia destylatu do kolbki. Gdy temperatura spadnie do 60°C odłącza się probówkę z destylatem, przemywa koniec rurki /4/ wodą destylowaną, przelewa destylat do zlewki poj. 50 ml, probówkę przemywa 10 ml stęż. HNO_3 i po dokładnym wymieszaniu roztworu odparowuje się zawartość zlewki do sucha. W czasie odparowywania należy unikać zbyt energicznego ogrzewania. Zlewkę z suchą pozostałością suszy się w suszarce w temperaturze 130°C w ciągu 1 godziny. Do suchej pozostałości dodaje się 8 ml mieszaniny molibdenianu amonowego i siarczanu hydrazyny i uzyskuje się kompleks błękitu molibdenianoarsenowego, ogrzewając zawartość zlewki wrzącą wodą przez 15 minut. Po ostudzeniu zaparwiony roztwór przelewa się do kolbki miarowej poj. 10 ml,

spłukuje się zlewkę wodą destylowaną i dopełnia kolbkę wodą destylowaną do kreski. Absorbpcję światła mierzy się przy długości fali $\lambda = 840 \text{ m}\mu$. Jako odnośnik stosuje się roztwór uzyskany po ogrzaniu 8 ml odczynnika wrzącą wodą przez 15 minut i po rozcieńczeniu wodą destylowaną do 10 ml.

Z wykresu zależności absorpcji od zawartości arsenu odczytuje się ilości As w badanej próbce. Wykonując pomiary absorpcji przy pomocy aparatów zaopatrzonych w barwne filtry, należy stosować takie filtry, których maksimum przepuszczalności światła jest powyżej 700 $\text{m}\mu$. Np. filtr S-75 dla fotometru Pulfricha.

W przypadku analizowania próbek antymonu zawierających powyżej $10^{-4} \%$ As destylat przelewa się do kolbki miarowej poj. 50 ml lub 100 ml i pobiera odpowiednią część tego roztworu tak, aby w końcowym roztworze zawartość As nie przekraczała 10 μg . Przy zawartościach arsenu rzędu $10^{-5} - 10^{-6} \%$ należy stosować odważki 5 g i 10 g. Objętość kwasu solnego powiększa się do 25 ml. Do pomiarów absorpcji światła używa się wtedy kiuwet 3 cm. Ilość $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ oraz $\text{H}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ nie ulega zmianie. Destylację przerywa się po oddestylowaniu około 12 ml użytego kwasu solnego.

Wyniki i wnioski

Opracowana metoda pozwala oznaczać arsen zarówno w antymonie technicznym, jak i w metalicznym antymonie wysokiej czystości. Dużą dokładność oznaczenia uzyskuje się, gdy zawartość As w końcowym roztworze wynosi 2 μg - 10 μg . W przypadku analizowania próbek o bardzo małych zawartościach As konieczne jest stosowanie większych odważek próbki. W 10-gramowych odważkach można oznaczyć zawartości arsenu rzędu 10^{-6} %. Zbadano wpływ na wynik oznaczenia arsenu niektórych domieszek antymonu tworzących lotne chlorki w warunkach destylacyjnego oddzielenia arsenu. W badanym antymonie zawartość cyny i germanu poniżej 0,1 % nie powoduje błędów oznaczenia.

Zastosowanie mieszaniny $\text{HCl} + \text{Br}_2$ do roztwarzania metalicznego antymonu znacznie skróciło czas trwania oznaczenia oraz zwiększyło skuteczność oddzielenia arsenu od antymonu.

Opracowaną metodą oznaczono arsen w próbkach antymonu w różnym stopniu czystości. Wyniki zestawiono w tabelicy 8.

Tablica 8. Wyniki oznaczeń arsenu w próbkach antymonu o różnym stopniu czystości.

Rodzaj próbki	Odważka g	Oznaczono As mg	Zawartość As %	Średnia zawartość %
Sb techn.Sk	1,006	1,02	0,101	$1,0 \cdot 10^{-1}$
" " "	1,0124	1,02	0,101	
" " "	1,0083	1,04	0,103	
Sb-80	1,0141	0,0025	0,00025	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Sb-80	2,0515	0,0055	0,00027	
Sb-80	1,0553	0,0030	0,00028	
Sb-80	3,5637	0,0096	0,00027	
Sb-48	1,0125	0,0014	0,00013	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Sb-48	1,9201	0,0032	0,00017	
Sb-48	3,2602	0,0046	0,00014	

2.2. Oznaczenie arsenu w trójsiarczku antymonu

Dla oznaczenia arsenu w trójsiarczku antymonu wykorzystano również reakcję tworzenia błękitu arsenomolibdenowego po uprzednim wydzieleniu arsenu metodą destylacji w postaci $AsCl_3$.

W zasadzie metoda oznaczania arsenu w trójsiarczku antymonu niewiele różni się od metody oznaczania arsenu w metalicznym antymonie. Różnica polega jedynie na sposobie przygotowania roztworu do destylacyjnego oddzielenia arsenu.

Przeprowadzone próby nad zastosowaniem mieszaniny $HCl + Br_2$ do utlenienia trójsiarczku antymonu nie dały dobrych rezultatów, gdyż po rozтворzeniu badanej próbki w mieszaninie $HCl + Br_2$ pozostawała mała ilość oleistej, ciemno brązowej cieczy, niemieszającej się z wodnym roztworem, o ostrym zapachu, rozkładającej się dopiero po dodaniu $NH_2OH \cdot HCl$ i $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ i po ogrzaniu, na siarkowódór i wolną siarkę. Przypuszczalnie oleistą cieczą był jeden z nadsiarczków wodoru. Obecność niewielkiej ilości siarkowodoru w roztworze powodowała błędy w oznaczeniu arsenu. Uzyskiwano wyniki za niskie. Przekonano się o tym wykonując oznaczenie znanych ilości arsenu w trójsiarczku antymonu otrzymanym z trójchlorku antymonu nie zawierającego arsenu. Wobec tego dla przygotowania roztworu do destylacji postanowiono wykorzystać znaną metodę /23/ polegającą na roztwarzaniu badanej próbki w stę-

żonym kwasie azotowym i usuwaniu nadmiaru kwasu azotowego przez odparowanie roztworu z kwasem siarkowym do białych dymów. Ze względu na niewielkie odważki trójsiarczku antymonu /0,05 g - 0,2 g/ usunięcie nadmiaru kwasu azotowego nie sprawiało dużych trudności. Do pozostałości po odparowaniu do białych dymów dodawano kwasu solnego oraz kwasu bromowodorowego, chlorowodoru hydroksyloaminy i siarczanu hydrazyny w celu redukcji As/V/ do As/III/, po czym oddzielano arsen destylacyjnie w postaci $AsCl_3$.

Wyniki oznaczeń znanych ilości arsenu po rozтворzeniu trójsiarczku antymonu w kwasie azotowym oraz mieszaninie HCl + Br₂ zestawiono w tablicy 9.

Tablica 9. Wyniki oznaczeń arsenu w trójsiarczku antymonu.

We wszystkich oznaczeniach odważka Sb_2S_3 wynosiła 0,5 g.

Dodano As μg	Oznaczono As μg	Średnia zawartość As μg	Błąd względem średniej wartości μg	Błąd średniej wartości %
5,00	5,16		-0,01	-0,19
5,00	5,08		-0,09	-1,74
5,00	5,20		+0,03	+0,58
5,00	5,21	5,17	+0,04	+0,77
5,00	5,18		-0,01	+0,19
5,00	5,17		0,00	0,00
5,00	5,20		+0,03	+0,58

2.2.1. Oznaczenie arsenu w trójsiarczku antymonu

Sposób postępowania

Odważkę trójsiarczku antymonu umieszcza się w zlewce poj. 50 ml, zwilża wodą, a następnie wlewa 3 ml kwasu azotowego $d = 1,4 \text{ g/ml}$. Przykrytą szkiełkiem zegarkowym zlewkę ogrzewa się słabo do całkowitego utlenienia trójsiarczku antymonu. Po ustaniu wydzielania się tlenków azotu spłukuje się szkiełko zegarkowe 2 ml stęż. kwasu siarkowego i odparowuje zawartość zlewki do białych dymów. Po ostudzeniu dodaje się do zlewki 2 ml wody, miesza i przenosi zawartość zlewki do suchej kolby destylacyjnej, zlewkę spłukuje się kilkakrotnie mieszaniną kwasu solnego i kwasu bromowodorowego $/12 \text{ ml HCl} + 3 \text{ ml HBr}/$, po czym do kolby wsypuje się 1 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ i 0,5 g $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$, następnie szybko zestawia się urządzenia do destylacji i wydziela arsen w postaci AsCl_3 . Destylację przerywa się, gdy roztwór w odbieralniku zabarwia się na kolor jasno żółty. Destylat przenosi się do zlewki o poj. 50 ml i odparowuje do sucha z 10 ml stęż. HNO_3 , a następnie oznacza się w suchej pozostałości arsen w podanym poprzednio sposobem.

2.5. Spektrofotometryczna metoda oznaczania śladowych ilości miedzi w metalicznym antymonie

Jednym z najczęściej stosowanych odczynników do oznaczania miedzi jest obecnie dwuetylodwutiokarbaminian sodu zwany często w skrócie Na-DDTK /24, 45/. W roztworach słabo kwaśnych lub alkalicznych odczynnik ten tworzy z jonami miedzi żółto-brązowy kłaczkowaty osad. W przypadku małych zawartości miedzi powstaje pseudo-roztwór zabarwiony na kolor złocisto-brązowy /46, 47/. Kompleks miedziowy utworzony w wodnych roztworach daje się łatwo ekstrahować różnymi rozpuszczalnikami organicznymi takimi jak: alkohol amylový, octan amylu, ksylen, chloroform, czterochlorek węgla i inne /24, 48, 54/, przy czym najczęściej używane są CHCl_3 i CCl_4 . Maksimum absorpcji światła roztworów Cu-DDTK w tych rozpuszczalnikach leży przy $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. W tych samych warunkach co i miedź z Na-DDTK reagują również inne jony tworząc barwne lub bezbarwne, trudno rozpuszczalne osady, dające się ekstrahować różnymi rozpuszczalnikami organicznymi /49 - 52/. Jednak w środowisku amoniakalnym w obecności cytrynianu amonowego i wersenianu dwusodowego, Na-DDTK staje się odczynnikiem specyficznym dla oznaczania miedzi, gdyż ilość jonów reagujących z nim w tych warunkach znacznie zmniejsza się /53, 55/.

K n i z ě k i P r o v a z n i k /56/ zastosowali Na-DDTK do oznaczania śladowych ilości miedzi w metalicznym antymonie. W podanej przez wymienionych autorów meto-

dzie badaną próbkę roztwarza się w mieszaninie kwasu solnego i azotowego, dodaje do uzyskanego roztworu winianu amonowego zapobiegającego strącaniu się osadu produktów hydrolizy i po dodaniu roztworu Na-DDTK ekstrahuje się chloroformem kompleks miedziowy z amoniakalnego środowiska /pH = 8,5/ w obecności jonów cytrynianowych i wersenianowych.

W przypadku badania próbek o zawartościach miedzi poniżej 10^{-4} % istnieje konieczność użycia do analizy większych odważek próbki /5 g - 10 g/ i w związku z tym należy zwiększyć ilość winianu amonowego dla związania wszystkich jonów antymonu. Obecność większej ilości winianu w badanych roztworze może mieć duży wpływ na wartość "ślepej próby", powodując znaczne błędy oznaczenia mikrośladów miedzi. Z tego powodu postanowiono oznaczać miedź w antymonie po uprzednim usunięciu składnika podstawowego. Wykorzystano w tym celu lotność jego halogenowych połączeń. Metaliczny antymon roztwarzano w mieszaninie HCl + Br₂, uzyskany roztwór odparowywano do sucha i suchą pozostałość roztwarzano w małej objętości kwasu solnego, po czym oznaczano w tym roztworze miedź. Usunięcie składnika podstawowego antymonu pozwoliło na znaczne zredukowanie ilości winianu amonowego i równocześnie umożliwiło ekstrakcję Cu-DDTK małą objętością chloroformu, podwyższając tym samym czułość metody oznaczania.

Brak danych literaturowych na temat zachowania się miedzi podczas odpędzania antymonu w postaci SbBr₃ zmusił do eksperymentalnego sprawdzenia wpływu tego procesu na końcowy wynik oznaczania śladowych ilości miedzi.

Część doświadczalna

Odczynniki i roztwory:

Kwaśny winian amonowy nie zawierający miedzi. Do kwasu winowego dodawano stężonego roztworu amoniaku do odczynu alkalicznego, następnie otrzymany roztwór oczyszczano kilkakrotną ekstrakcją 0,01 % roztworem ditizonu w chloroformie. Otrzymany roztwór zakwaszono 6 n HCl /pH 3/ w celu strącenia trudno rozpuszczalnego kwaśnego winianu amonowego, po czym strącony osad sączono i przemywano najpierw wodą dwukrotnie destylowaną w aparaturze szklanej oraz alkoholem metylowym również destylowanym w aparaturze szklanej.

Woda amoniakalna. Wodę dwukrotnie destylowaną wysycano gazowym amoniakiem przepuszczonym przez płuszkę z wodą. Amoniakalny roztwór winianu amonowego: 5 g kwaśnego winianu otrzymanego podaną metodą rozpuszczano w 100 ml wody amoniakalnej.

Brom - destylowany w aparaturze szklanej.

Kwas solny ok. 6 n. Stężony kwas solny cz. rozcieńczano wodą w stosunku 1 : 1 i destylowano w aparaturze szklanej.

Na-DDTK 0,2 % roztwór wodny ekstrahowany kilkakrotnie chloroformem, po uprzednim zalkalizowaniu amoniakiem.

Bromian potasowy 6 % roztwór wodny nie zawierający miedzi. Roztwór bromianu potasowego alkalizowano kilkoma kroplami amoniaku, dodawano Na-DDTK i ekstrahowano kompleks miedziowy chloroformem.

Wersenian dwusodowy 10 % roztwór wodny.

Czerwień krezolowa 0,1 % roztwór w 20 % alkoholu etylowym.

2.3.1. Oznaczenie miedzi w obecności jonów antymonu

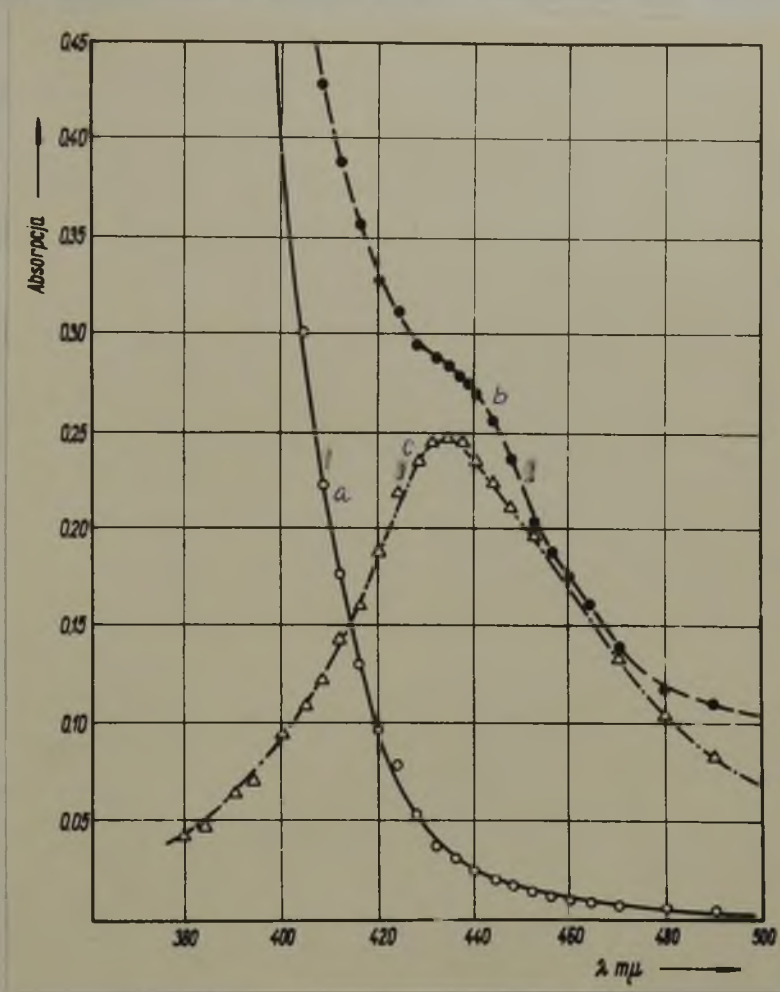
W wyniku wprowadzenia Na-DDTK do amoniakalnego roztworu zawierającego jony Cu /II/ i Sb /III/ uzyskuje się mieszaninę trudno rozpuszczalnych kompleksów antymonawych i miedziowych łatwo ekstrahujących się organicznymi rozpuszczalnikami /48/. Ponieważ maksima absorpcji światła obu kompleksów leżą w dość odległych od siebie częściach widma /57/ i przy długości fali $\lambda = 436 \text{ m}\mu$, przy której leży maksimum absorpcji kompleksu miedziowego, kompleks antymonawy absorbuje światło w niewielkim stopniu, możliwe jest przeto oznaczenie miedzi w obecności jonów antymonawych, pod warunkiem, że zawartość miedzi odczyta się z odpowiednio sporządzonej krzywej wzorcowej uwzględniającej obecność jednakowych ilości kompleksu antymonawego w ekstrakcie chloroformowym. Przy oznaczaniu bardzo małych zawartości miedzi w roztworach soli antymonawych obecność kompleksu Sb-DDTK w ekstrakcie chloroformowym może być przyczyną dość dużych błędów. C l a a s s e n i B a s t i n g s /53/ polecają przemywanie warstwy chloroformowej zawierającej mieszaniny obu kompleksów rozcieńczonym roztworem octanu ołowiu. W warstwie organicznej pozostaje po przemyciu jedynie kom-

pleks miedziowy. Korzystnie jest jednak oznaczać miedź po uprzednim utlenieniu Sb /III/ do Sb /V/, gdyż jony antymonowe nie reagują z Na-DDTK /53/.

Na rys. 3 przedstawiono krzywe zależności absorpcji światła od długości fali ekstraktów chloroformowych uzyskanych po ekstrakcji roztworu o składzie:

- a. 10 ml 10 % roztworu SbCl_3 w 6 n HCl, 1 g kwaśnego winianu amonowego, 10 ml ok. 10 M NH_3 , 2 ml 0,2 % Na-DDTK.
- b. Skład roztworu taki sam jak a/ z dodatkiem 5 μg Cu.
- c. 10 ml 10 % SbCl_3 w 6 n HCl, 5 μg Cu, 1 g kwaśnego winianu amonowego, 5 ml 6 % KBrO_3 , 10 ml ok. 10 M NH_3 , 2 ml 0,2 % roztworu Na-DDTK.

Objętość roztworu chloroformowego we wszystkich pomiarach wynosiła 10 ml. Absorpcję mierzono względem czystego rozpuszczalnika. Wyniki pomiarów absorpcji zestawiono w tabelicy 10.

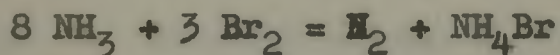


Rys. 3. Zależność absorpcji światła od długości fali

Tablica 10. Zależność absorpcji światła od długości fali

m μ	A	A	A
	l = 2 cm	l = 2 cm	l = 2 cm
	a	b	c
360	2,00	-	0,029
364	1,94	2,00	0,030
370	1,85	1,84	0,030
374	1,62	1,68	0,035
380	1,34	1,37	0,042
384	1,05	1,20	0,048
390	0,76	0,97	0,065
394	0,540	0,81	0,070
400	0,365	0,572	0,095
404	0,301	0,481	0,110
408	0,222	0,429	0,122
412	0,178	0,389	0,143
416	0,131	0,360	0,162
420	0,098	0,329	0,191
424	0,080	0,313	0,210
428	0,051	0,304	0,232
432	0,037	0,294	0,246
434	0,035	0,291	0,247
436	0,032	0,285	0,247
438	0,026	0,280	0,246
440	0,025	0,272	0,233
444	0,021	0,258	0,224
448	0,018	0,239	0,214
452	0,016	0,206	0,200
456	0,013	0,192	0,188
460	0,012	0,179	0,170
464	0,010	0,171	0,157
470	0,008	0,140	0,147
480	0,008	0,118	0,106
490	0,007	0,114	0,084
500	0,007	0,109	0,072

Jony antymonawe utleniało bromianem potasowym w środowisku kwaśnym. W toku przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że KBrO_3 należy dodawać tylko w niewielkim nadmiarze niezbędnym do całkowitego utlenienia Sb /III/. Duży nadmiar tego odczynnika jest niewskazany, gdyż w wyniku reakcji jonu BrO_3^- z jonami Br^- tworzy się duża ilość wolnego bromu utleniającego Na-DDTK. Skutecznym reduktorem nadmiaru wolnego bromu okazał się amoniak. W roztworach wodnych zachodzi następująca reakcja /58/:



Reakcja przebiega powoli. Na drodze eksperymentalnej przy zastosowaniu roztworów wzorcowych wyznaczono czas, po którym wprowadzony odczynnik nie ulega już rozkładowi. W tym celu do rozdzielaczy poj. 50 ml wprowadzono kolejno 5 ml r-ru wzorcowego miedzi w 6 n HCl /1 ml = 1 μg Cu/, 2 ml KBrO_3 i 5 ml około 10 M roztworu NH_3 . Roztwory w rozdzielaczach chłodzono wodą w różnym czasie licząc od zalkalizowania roztworu, po czym dodawano r-ru Na-DDTK. Utworzony kompleks ekstrahowano dwukrotnie 4 ml CHCl_3 . Ekstrakty zbierano w suchych kolbkach miarowych poj. 10 ml i po ich uzupełnieniu do kreski chloroformem mierzono absorpcję światła uzyskanych roztworów w kiuwetach o grubości warstwy $l = 2$ cm wobec czystego rozpuszczalnika jako odnośnika. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 11.

Tablica 11. Wpływ czasu reakcji redukcji utleniaczy amoniakiem na wynik oznaczenia miedzi.

Lp.	$\frac{A}{l = 2 \text{ cm}}$	Warunki wykonania oznaczenia miedzi
1.	0,205	Na-DDTK dodano do r-ru niezawierającego KBrO_3 schłodzonego natychmiast po zalkalizowaniu.
2.	0,012	Na-DDTK dodano do r-ru zawierającego KBrO_3 schłodzonego natychmiast po zalkalizowaniu.
3.	0,025	Na-DDTK dodano do r-ru zawierającego KBrO_3 schłodzonego po 5 min. po zalkalizowaniu.
4.	0,094	Na-DDTK dodano do r-ru zawierającego KBrO_3 schłodzonego po 10 min. po zalkalizowaniu.
5.	0,200	Na-DDTK dodano do r-ru zawierającego KBrO_3 schłodzonego po 15 min. po zalkalizowaniu.
6.	0,208	Na-DDTK dodano do r-ru zawierającego KBrO_3 po 25 min. po zalkalizowaniu, r-ru nie chłodzono.
7.	0,207	Na-DDTK dodano do r-ru zawierającego KBrO_3 po 40 min. po zalkalizowaniu, r-ru nie chłodzono.

W dalszych pomiarach roztwór Na-DDTK dodawano po 30 min. licząc od chwili zalkalizowania roztworu.

2.3.2. Oznaczenie miedzi po usunięciu antymonu jako składnika podstawowego

Celem sprawdzenia w jakim stopniu proces usuwania antymonu w postaci związków halogenowych wpływa na ilościowy przebieg oznaczenia miedzi, wykonano szereg oznaczeń posługując się metalicznym antymonem wysokiej czystości i roztworami wzorcowymi miedzi. W tym celu do zlewek poj. 25 ml wprowadzono 1 g drobno sproszkowanego antymonu i określone objętości roztworu wzorcowego Cu. Następnie wlewano 1 ml 6 n HCl i małymi porcjami bromu w celu utlenienia metalicznego antymonu. Zawartość zlewek odparowywano do sucha, po czym do suchej pozostałości dodawano 1 ml 6 n HCl oraz kilka kropel bromu i roztwór odparowywano ponownie do sucha. Po-wyższą czynność wykonano dwukrotnie. Suchą pozostałość roztwarzano na gorąco w 1 ml 6 n HCl i w uzyskanym roztworze oznaczano miedź. Dokładny tok postępowania przy oznaczaniu Cu podany jest w dalszej części niniejszej pracy. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabelicy 12 podając równocześnie wyliczone na podstawie wzorów statystycznych odchylenia standardowe średniego wyniku \bar{S} , błąd względny precyzji \bar{v} oraz przedział ufności \bar{u} na poziomie 95 %.

Tablica 12. Wyniki oznaczeń miedzi w metalicznym antymonie po dodaniu znanych ilości Cu.

Dodano Cu μg	Oznaczono łącznie Cu μg	Średnia zawartość Cu μg	Błąd względem średniej wartości	
			μg	%
2,00	2,58	2,53	+0,05	+1,97
2,00	2,49		-0,04	-1,57
2,00	2,64		+0,11	+4,34
2,00	2,54		+0,01	+0,39
2,00	2,50		-0,03	-1,18
2,00	2,61		+0,08	+2,76
2,00	2,49		-0,04	-1,57
2,00	2,38		-0,15	-5,92
2,00	2,58		+0,05	+1,97

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 2,53$$

$$S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n/n-1}} = \pm 0,023$$

$$\bar{v} = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 = 0,91$$

$$\bar{u} = \bar{x} \pm tS = 2,53 \pm 0,053$$

5,00	5,62	5,55	+0,07	+1,26
5,00	5,40		-0,15	-2,70
5,00	5,67		+0,12	+2,16
5,00	5,55		0,00	0,00
5,00	5,49		-0,06	-1,08

$$\bar{x} = 5,55 \quad S = \pm 0,047 \quad \bar{v} = 0,87\% \quad \bar{u} = 5,55 \pm 0,132$$

2.3.3. Wpływ obcych jonów

Po zastosowaniu wstępnego wyodrębniania i zagęszczania zanieczyszczeń, metodą spektrograficzną wykryto w antymonie technicznym następujące zanieczyszczenia reagujące z Na-DDTK: arsen, bizmut, cynk, kadm, kobalt, miedź, nikiel, ołów, srebro, tellur, złoto, żelazo. Z wymienionych zanieczyszczeń jedynie arsen i żelazo występowały w przebadanych próbkach w większych ilościach $/10^{-1} - 10^{-2} \%$, miedź $/10^{-2} - 10^{-3} \%$, pozostałe w ilościach poniżej $10^{-3} \%$. W metalach wysokiej czystości zawartość tych zanieczyszczeń niewiele różni się od zawartości miedzi, w wielu przypadkach jest znacznie niższa niż zawartość Cu. W wyniku zastosowania metody wstępnego usuwania antymonu, po roztworzeniu suchej pozostałości w kwasie solnym uzyskuje się roztwór o składzie bardzo zbliżonym do tego, w którym wpływ różnych jonów na wynik oznaczenia miedzi był dokładnie i systematycznie przebadany /53, 55/. W środowisku amoniakalnym przy $\text{pH} = 8,5$ w obecności cytrynianu sodowego i wersenianu dwusodowego z wymienionych powyżej jonów oprócz miedzi z Na-DDTK reagują również jony: bizmutu, srebra, złota i telluru /IV/. Złoto i srebro przeszkadzają dopiero przy większych zawartościach. Na przykład 1 mg Ag podwyższa absorpcję o wielkość równoważną 1 μg Cu, a 1 mg Au o wielkość równoważną 50 μg Cu /55/. Przy zawartościach bizmutu poniżej 3,5 mg prostym sposobem uniknięcia jego wpływu na wynik ozna-

czenia miedzi jest przemycie roztworu chloroformowego zawierającego kompleks miedzi i bizmutu 5 n lub 6 n /55/ roztworem HCl. Dla usunięcia małych zawartości bizmutu np 5 μg wystarczy 0,5 n HCl /56/. Podczas przemywania ekstraktu chloroformowego kwasem solnym rozkładowi ulega jedynie kompleks bizmutu. Utlenienie telluru /IV/ do telluru /VI/ przy pomocy gazowego chloru pozwala na uniknięcie jego wpływu na wynik oznaczenia miedzi. Ze względu na dużą zawartość żelaza w antymonie technicznym postanowiono wykonać oznaczenia znanych ilości miedzi w obecności 2 mg żelaza, w celu sprawdzenia czy stosowana ilość kompleksonów wystarczy na skuteczne zamaskowanie jonów żelaza. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 13.

Tablica 13. Wpływ obecności jonów żelaza na wynik oznaczenia miedzi.

Seria pomiarów	Dodano Fe mg	Dodano Cu μg	Ilość pomiarów	Średni wynik absorp. $A_{\text{śr}}$ l = 2 cm	Warunki oznaczenia
I	2	0,0	3	0,024	2 ml winianu amonowego pH = 8,5
	0	2,5	5	0,103	- " -
	2	2,5	5	0,131	- " -
	0	5,0	5	0,202	- " -
	2	5,0	5	0,229	- " -
II	2	0,0	3	0,020	2 ml winianu amonowego + 2 ml wersenianu dwusodowego pH=8,5
	0	2,5	5	0,105	- " -
	2	2,5	5	0,130	- " -
	0	5,0	5	0,200	- " -
	2	5,0	5	0,232	- " -

Nieco wyższe wyniki oznaczenia miedzi w obecności żelaza spowodowane są prawdopodobnie zanieczyszczeniem miedzią roztworu wzorcowego żelaza. Dodatek 2 ml r-ru winianu amonowego skutecznie wiąże 2 mg Fe, w dalszych doświadczeniach dodawano do roztworu zarówno winianu amonowego jak i wersenianu dwusodowego.

2.3.4. Wyznaczenie krzywej wzorcowej

Do zlewki pojemności 25 ml dodawano kolejno: 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml roztworu wzorcowego miedzi zawierającego 1 μg Cu w 1 ml. Następnie do każdej z nich dodawano 3 ml kwasu solnego i 2 ml bromu i odparowywano zawartość zlewek do sucha na rozgrzanej płycie kuchenki elektrycznej. Suchą pozostałość roztwarzano na gorąco w 1 ml 6 n kwasu solnego. Uzyskane roztwory przenoszono do rozdzielaczy poj. 50 ml, zlewki spłukiwano 10 ml wody dołączając roztwory z przemycia do roztworów w rozdzielaczach. Następnie dodawano do rozdzielaczy kolejno: kilka kropel r-ru KBrO_3 do żółto-pomarańczowego zabarwienia, 2 ml r-ru winianu amonowego i 2 ml r-ru wersenianu dwusodowego oraz amoniaku do zaniku żółto-pomarańczowej barwy roztworu. Po 30 min. dodawano krople r-ru czerwieni krezolowej oraz amoniaku do zmiany barwy wskaźnika, po czym wlewano 2 ml r-ru Na-DDTK i 4 ml CHCl_3 . Zawartość rozdzielaczy silnie wstrząsano przez 2 minuty. Po dokładnym rozdzieleniu się obu warstw, warstwy chloroformowe wlewano do suchych kolbek miarowych poj. 10 ml, do rozdzielaczy do-

dawano 4 ml CHCl_3 i ponownie ekstrahowano przez 2 minuty. Do połączonych w kolbkach miarowych roztworów chloroformowych dodawano 1 ml CH_3OH i rozcieńczano CHCl_3 do 10 ml. Absorbancję światła mierzono przy $\lambda = 436 \text{ m}\mu$ przy użyciu kiuwet o grubości warstwy 2 cm. Odnośnikiem był roztwór chloroformowy uzyskany po ekstrakcji roztworu "ślepej próby". Krzywa zależności absorpcji światła od stężenia w zakresie stężeń 0 do 5 μg Cu ma przebieg prostoliniowy.

2.3.5. Oznaczenie miedzi w metalicznym antymonie

Sposób postępowania

Odważkę drobno sproszkowanej w moździerz agatowym próbki metalicznego antymonu umieszcza się w zlewce poj. 25 ml, dodaje 1 ml kwasu solnego, dokładnie miesza, przykrywa zlewkę szkiełkiem zegarkowym, a następnie wlewa za pomocą pipety po ściance zlewki możliwie jak najmniejsze ilości ciekłego bromu. Po dodaniu małej porcji bromu zawartość zlewki miesza się i po chwili dodaje następną porcję Br_2 . Ponieważ reakcja utleniania antymonu jest reakcją silnie egzotermiczną należy zlewkę chłodzić. Po dodaniu odpowiedniej ilości bromu roztwór zabarwia się na kolor brunatno-czerwony, przy czym zabarwienie to nie znika po wymieszaniu. Przykrytą szkiełkiem zegarkowym zlewkę ogrzewa się ostrożnie ok. 10 min. unikając wrzenia roztworu, a następnie po zdjęciu szkiełka, odparowuje się zawartość zlewki do sucha. Do suchej pozostałości

dodaje się 1 ml kwasu solnego i kilka kropel bromu celem utlenienia pozostałego antymonu, po czym roztwór odparowuje się ponownie. Czynność powyższą powtarza się dwukrotnie. Suchą pozostałość roztwarza się w 1 ml gorącego kwasu solnego. Uzyskany roztwór przenosi się ilościowo do suchego lub przemytego alkoholem metylowym rozdzielacza poj. 50 ml i spłukuje szkiełko zegarkowe, którym przykryta była zlewka podczas roztwarzania antymonu, oraz zlewkę 10 ml dwukrotnie destylowanej wody, dołączając roztwory z przemycia zlewki i szkiełka zegarkowego do roztworu w rozdzielaczu i następnie oznacza się miedź analogicznie jak przy wyznaczaniu krzywej wzorcowej.

W przypadku oznaczania zawartości miedzi poniżej $10^{-5}\%$ stosuje się większe odważki antymonu 5 lub 10 g. Po usunięciu antymonu podaną metodą, suchą pozostałość roztwarza się w 1 ml kwasu solnego i przenosi uzyskany roztwór do rozdzielacza spłukując zlewkę 5 ml wody. Ilości pozostałych odczynników nie ulegają zmianie. Kompleks miedziowy ekstrahuje się małą objętością czterochlorku węgla np 2 ml i mierzy absorpcję światła ekstraktu przy użyciu mikrokiuwet o maksymalnej grubości warstwy absorbującej. Zawartość miedzi w badanej próbce odczytuje się z krzywej wzorcowej sporządzonej na podstawie absorpcji ekstraktów organicznych uzyskanych w tych samych warunkach jak przy oznaczaniu miedzi w badanej próbce.

Wyniki i wnioski.

Opracowaną metodą można oznaczać miedź z dość dobrą powtarzalnością zarówno w metalicznym antymonie wysokiej czystości jak i w antymonie technicznym. Usunięcie antymonu jako podstawowego składnika w postaci lotnych połączeń z halogenami stosowane w pierwszym etapie analizy znacznie ułatwia wykonanie oznaczenia miedzi. Brak jonów antymonu w badanym roztworze pozwala na zmniejszenie użycia ilości dodatkowych odczynników /winianu amonowego/ dzięki czemu obniża się wartość absorpcji "ślepej próby".

Dla oznaczenia zawartości miedzi poniżej 10^{-5} % należy stosować większe odważki próbki 5 lub 10 g oraz ekstrakcję kompleksu miedziowego małą objętością rozpuszczalnika np. 2 ml. Zastosowanie do pomiarów kolorymetrycznych fotometru Pulfricha oraz mikrokiuwet o grubości warstwy 5 cm umożliwia oznaczenie 0,1 μg Cu w badanej próbce.

Opracowaną metodą oznaczono miedź w próbkach antymonu o różnym stopniu czystości. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 14.

Tablica 14. Wyniki oznaczeń miedzi w próbkach antymonu wysokiej czystości oraz w antymonie technicznym.

Rodzaj próbki	Odważka próbki g	Dodano Cu μg	Oznaczono łącznie Cu μg	Zawartość Cu w próbce %	Sposób wykonania pomiaru kolorymetrycznego
Sb-51/F	5,0034	0,00	1,05	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Spektrofotometrycznie, kiuweta 2 cm objętość rozpuszczalnika 10 ml.
"	5,0003	0,00	1,11	$2,2 \cdot 10^{-5}$	
"	5,0047	2,00	3,22	$2,4 \cdot 10^{-5}$	
"	5,0053	2,00	3,17	$2,3 \cdot 10^{-5}$	
"	5,0103	2,00	3,26	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
Sb-51/F	1,0024	0,00	0,26	$2,6 \cdot 10^{-5}$	Wizualnie fotometrem Pulfricha kiuwety 5 cm, objętość rozpuszczalnika 2 ml.
"	1,0003	0,00	0,24	$2,4 \cdot 10^{-5}$	
"	1,0026	0,00	0,24	$2,3 \cdot 10^{-5}$	
"	1,0028	0,00	0,22	$2,2 \cdot 10^{-5}$	
"	1,0027	0,00	0,22	$2,2 \cdot 10^{-5}$	
"	1,0004	0,00	0,25	$2,5 \cdot 10^{-5}$	
"	2,0034	0,00	0,45	$2,3 \cdot 10^{-5}$	
Sb-541 /techniczny/	0,2001	0,00	6,8	$3,4 \cdot 10^{-3}$	Spektrofotometrycznie
	0,2460	0,00	8,4	$3,4 \cdot 10^{-3}$	
	0,5193	0,00	17,1	$3,3 \cdot 10^{-3}$	

2.4. Spektrograficzna metoda oznaczania śladowych zanieczyszczeń w metalicznym antymonie wysokiej czystości

Oznaczanie śladowych zawartości zanieczyszczeń w antymonie wysokiej czystości jest tematem wielu prac /28, 36, 56, 59-62/. Nieustający wzrost wymagań czystości tego metalu zmusza do opracowywania coraz to czulszych metod oznaczania zanieczyszczeń. Metodami spektrofotometrycznymi i spektrograficznymi można oznaczać bezpośrednio zawartości zanieczyszczeń rzędu 10^{-4} % - 10^{-5} % /63, 64/. Oznaczenie zawartości mniejszych od 10^{-5} % naogół wymaga stosowania wstępnych operacji wyodrębniania i zagęszczania oznaczanych zanieczyszczeń z większych odważek próbki np z 5 g lub 10 g.

Jedną z metod wyodrębniania i zagęszczania zanieczyszczeń z metalicznego antymonu może być metoda usuwania antymonu jako podstawowego składnika w postaci lotnych związków z halogenami. W pozostałości po destylacji pozostają pierwiastki tworzące trudno lotne związki z chlorowcami. W roztworze uzyskanym po rozpuszczeniu suchej pozostałości w kwasie solnym lub azotowym zawarte zanieczyszczenia mogą być oznaczane metodami kolorymetrycznymi /65/ lub spektrograficznymi.

Powszechnie stosowana metoda spektrograficznego oznaczania zanieczyszczeń w roztworach polega na wzbudzaniu iskry /66-79/ lub łukiem suchej pozostałości po odparowaniu małej objętości /0,05 - 0,1 ml/ badanego roztworu bezpośrednio na płasko ściętych elektrodach metalowych lub grafitowych.

W przypadku stosowania elektrod węglowych dobre wyniki uzyskuje się po uprzednim zaimpregnowaniu ich w celu uniknięcia wsiąkania roztworu w głąb porowatych elektrod /71, 72/.

W wyniku zastosowania metody destylacji składnika podstawowego, po rozpuszczeniu suchej pozostałości w kwasie, uzyskiwano 0,5 ml - 1 ml roztworu. Odparowanie tylko części /0,1 ml/ tego roztworu obniża wykrywalność metody, odparowanie zaś całej objętości nestręcza dużo kłopotu ponieważ trudno jest uniknąć spływania roztworu z powierzchni elektrody. Z tego powodu postanowiono zbadać możliwość elektrolitycznego wydzielania metalicznych zanieczyszczeń zawartych w badanym roztworze bezpośrednio na pomocniczych elektrodach węglowych.

Elektroliza szeroko jest stosowana w analizie ilościowej do wydzielania i oznaczania metodą wagową większych ilości kationów, przeważnie przy zastosowaniu elektrod metalowych - platynowych lub rtęciowych. Śladowe ilości pierwiastków wydzielane są elektrolitycznie przede wszystkim na elektrodach rtęciowych /polarografia/. Elektrody stałe do tego celu stosunkowo rzadko są wykorzystywane. R o g e r s /73/ zagęszcza małe ilości zanieczyszczeń metodą elektrolizy strąceniowej na elektrodach platynowych. S j ö s t r a n d /74/ stosuje cienką folię ze złota do elektrolitycznego wydzielania śladów rtęci z roztworu wodnego. Na temat elektrolitycznego wydzielania kationów z bardzo rozcieńczonych roztworów wodnych przy użyciu elektrod węglowych w dostępnej literaturze nie spotkano danych i wobec tego należało eksperymentalnie ustalić, które z kationów i przy jakim stężeniu osadzają się

na elektrodach węglowych podczas elektrolizy. Dla celów oznaczania śladów interesująca jest możliwość wydzielania ilości poniżej 1 μg .

Proces elektrolizy zależy od szeregu parametrów takich jak: potencjał elektrody, gęstość prądowa, skład chemiczny elektrolitu, jego temperatura i czas trwania elektrolizy /75/. Ostateczny rezultat spektrograficznego oznaczania śladowych ilości metali w roztworach wodnych może w dużym stopniu zależeć od wymienionych parametrów.

Napięcie prądu stałego przyłożone na elektrody węglowe zanurzone w badanym roztworze powoduje redukcję zawartych w nim kationów. Podczas przepływu prądu przez roztwór, na katodzie redukują się przede wszystkim jony metali szlachetnych takich jak srebro czy miedź, jony metali mniej szlachetnych - cynku i kadmu redukują się dopiero przy wyższym potencjale elektrodowym /76/. Dla celów oznaczania spektrograficznego zanieczyszczeń w roztworach, elektrolizę należy prowadzić w takich warunkach, aby na katodzie węglowej redukowały się równocześnie jony metali wydzielające się przy niskim i wysokim potencjale ujemnym katody. Ponadto przyłożone napięcie powinno mieć odpowiednią wielkość potrzebną dla pokonania oporu elektrolitu podstawowego, tak aby w obwodzie płynął prąd o natężeniu pozwalającym w stosunkowo krótkim czasie wydzielić zawarte w roztworze kationy. Ze względu na bardzo małe stężenia metali, potencjał elektrodowy zawartych w roztworze kationów znacznie jest przesunięty w kierunku ujemnym w porównaniu z potencjałem normalnym /76/ i wobec tego na

katodzie ulegają redukcji jony metali oraz jony wodoru. Wydzielanie się gazowego wodoru na katodzie może mieć również wpływ na ostateczny wynik oznaczania zanieczyszczeń. Dla ustalenia wpływów wymienionych parametrów na wynik oznaczenia śladowych zawartości metali w roztworach, prowadzono elektrolizę w różnych warunkach, w syntetycznych roztworach o znanym składzie. Proces elektrolizy kontrolowano metodami analitycznymi oznaczając zmiany stężeń kationów w elektrolicie oraz rejestrując na kliszy fotograficznej widmo łuku prądu zmiennego uzyskanego między elektrodami węglowymi, z których jedna tylko była katodą podczas elektrolizy.

Część doświadczalna

Odczynniki i roztwory

Kwas solny ok. 6 n. Stężony kwas solny /1,19/ rozcieńczano wodą w stosunku 1 : 1 i destylowano w aparaturze szklanej.

Woda amoniakalna. Wodę dwukrotnie destylowaną w aparaturze szklanej wysycano w naczyniu z polietylenu gazowym amoniakiem i uzyskiwano roztwór o stężeniu około 10 moli NH_3 /l.

Brom - destylowany w aparaturze szklanej.

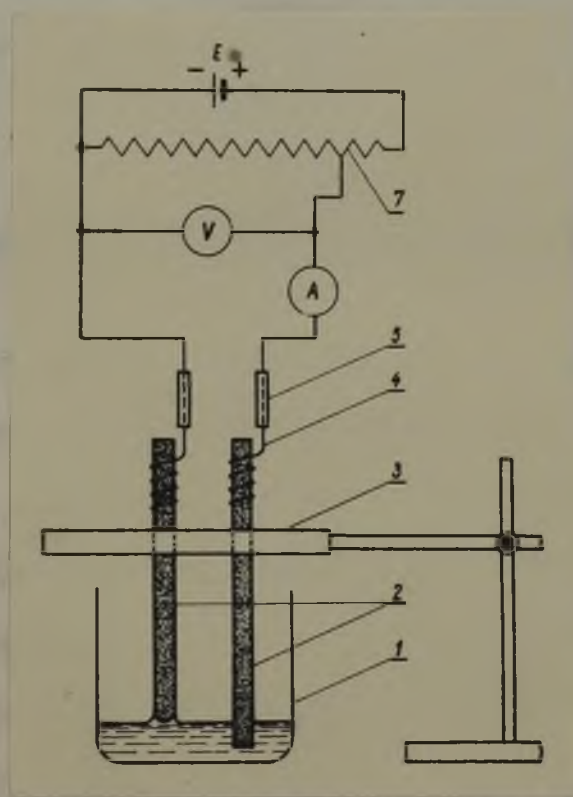
Roztwór wzorcowy miedzi: 0,2681 g $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozpuszczano w roztworze kwasu solnego /40 ml H_2O + 10 ml HCl 6n/ i rozcieńczano wodą do 100 ml. Stężenie miedzi w tym

roztworze wynosi 1000 $\mu\text{g Cu/ml}$. Z tego roztworu sporządzano roztwory bardziej rozcieńczone: 10 $\mu\text{g Cu/ml}$, 0,1 $\mu\text{g Cu/ml}$, 0,2 $\mu\text{g Cu/ml}$ i 0,4 $\mu\text{g Cu/ml}$. Roztwory wzorcowe miedzi o stężeniu poniżej 1 $\mu\text{g Cu/ml}$ sporządzano bezpośrednio przed użyciem.

Aparatura

Spektrograf kwarcowy Q 24, f-my Zeiss. Mikrofotometr nie rejestrujący MF - 2. Prostownik selenowy.

2.4.1. Opis urządzenia do elektrolitycznego wydzielenia kationów na elektrodach węglowych



Rys. 4. Schemat urządzenia do elektrolitycznego wydzielenia kationów

Na rys. 4 przedstawiono schemat urządzenia do elektrolitycznego wydzielenia kationów na elektrodach węglowych. Naczynko elektrolityczne /1/ wykonano ze zlewki poj. 25 ml obcinając ją na wysokości 20 mm. Elektrody węglowe /2/ umocowywano w uchwycie wykonanym ze szkła organicznego /3/. Odległość między elektrodami wynosiła 7 mm. Elektrody węglowe łączyło z przewodami elektrycznymi za pomocą drutu platynowego /4/ o średnicy ϕ 1 mm i długości około 100 mm. Połączenie drutu platynowego z miedzianym osłonięto cienką rurką igielitową /5/. Prąd stały pobierano z prostownika selenowego. Napięcie na elektrodach i natężenie prądu regulowano opornicą /7/. Dla kontroli przepływu natężenia prądu i napięcia, w obwód włączono amperomierz i woltomierz.

2.4.2. Elektrolityczne wydzielenie śladowej ilości miedzi

W wyniku przeprowadzonych badań różnych próbek antymonu wysokiej czystości, stwierdzono w nich między innymi śladowe zawartości miedzi. Zagadnienie oznaczania bardzo małych ilości miedzi jest szczególnie ważne dla kontroli czystości antymonu stosowanego do celów półprzewodnikowych, gdyż normy czystości tego metalu dopuszczają tylko nieznaczną zawartość miedzi, nie przekraczającą 10^{-7} % /19, 20/. Oznaczenie tak małych ilości miedzi jest praktycznie niewykonalne metodami kolorymetrycznymi. Czułość powszechnie stosowanej metody oznaczania miedzi przy pomocy dwuetylodwutiokarbaminianu sodowego pozwala na oznaczenie około 0,1 μ g Cu w stosowanej odważce

próbki /10/. Do oznaczenia należało by więc użyć co najmniej 100 gramowej odważki metalu, co pociąga za sobą konieczność użycia dużych ilości odczynników potrzebnych do przygotowania roztworu do analizy, tym samym stwarza się niebezpieczeństwo dodatkowego wprowadzania miedzi z tymi odczynnikami do analizowanego roztworu. Dla oznaczenia zawartości miedzi rzędu 10^{-7} % przydatne są jedynie te metody, których czułość pozwala na oznaczenie mniejszych zawartości niż 0,1 μg Cu w analizowanej próbce. Warunki te spełnione są w metodzie elektrolitycznego zagęszczania zanieczyszczeń metalicznych na elektrodach węglowych.

Celem ustalenia optymalnych warunków oznaczenia miedzi przeprowadzono szereg prób elektrolitycznego wydzielania Cu w różnych warunkach z roztworów o znanym składzie. W roztworach po elektrolizie oznaczano miedź kolorymetrycznie /10/. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawiono w tabelicy 15.

Tablica 15. Wpływ czasu elektrolizy oraz natężenia przepływu prądu na elektrolityczne wydzielanie śladowych ilości miedzi

Skład elektrolitu			Objętość elektrolitu ml	Warunki elektrolizy			Pozostało Cu w elektrolicie %
Stęż. HCl g/ml	Stęż. NH ₃ g/ml	Dodano Cu ug		Natężenie przepływu prądu A	Napięcie na elektrodach V	Czas elektrolizy min.	
0,023	0,087	10	1,0	0,1	10,50	10	27,0
0,023	0,087	10	1,0	0,1	10,50	15	12,8
0,023	0,087	10	1,0	0,1	10,00	20	7,8
0,023	0,087	10	1,0	0,1	10,50	30	5,5
0,023	0,087	10	1,0	0,1	10,50	40	2,5
0,023	0,087	10	1,0	0,1	10,50	50	1,0
0,023	0,087	5	1,0	0,1	10,00	10	25,0
0,023	0,087	5	1,0	0,1	10,50	15	18,5
0,023	0,087	5	1,0	0,1	10,00	30	10,0
0,046	0,087	5	1,0	0,2	10,50	10	11,0
0,115	0,435	10	2,0	0,0036	1,85	30	78,0
0,115	0,435	10	2,0	0,0036	1,85	60	65,0

W warunkach analogicznych jak poprzednio, wydzielano z roztworu zawartości miedzi poniżej 0,1 ug. Proces elektrolizy kontrolowano spektrograficznie rejestrując na kliszy fotograficznej widmo uzyskane po wzbudzeniu katody aktywowanym łukiem prądu zmiennego. Intensywność zaczernienia linii Cu 3247,54 Å, przyjęto jako miarę elektrolitycznego wydzielania miedzi na katodzie.

Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 16.

Tablica 16. Wpływ czasu elektrolizy na intensywność zaczer-
nienia linii Cu 3247,54 Å.

Skład elektrolitu			Obję- tość elek- tro- litu ml	Warunki elektrolizy			Log I _{Cu}
Stęż. HCl g/ml	Stęż. NH ₃ g/ml	Dodano Cu ug		Natężenie prądu A	Napięcie na elek- trodach V	Czas elek- tro- lizy min.	
0,023	0,035	0,12	1,0	0,1	9,0	2	0,63
0,023	0,035	0,12	1,0	0,1	8,5	5	1,45
0,023	0,035	0,12	1,0	0,1	8,5	10	1,81
0,023	0,035	0,12	1,0	0,1	8,5	15	1,84
0,023	0,035	0,12	1,0	0,1	8,4	20	1,85
0,023	0,035	0,12	1,0	0,1	8,4	30	1,83
0,023	0,035	0,12	1,0	0,1	8,5	40	1,84

Z przedstawionych danych w tabelicy 15 i tabelicy 16 wynika, iż praktyczne liczbowe wydzielenie 5 - 10 ug Cu w 1 ml roztworu osiąga się podczas elektrolizy prądem 0,1 A w ciągu około 50 minut. Wydzielając miedź z bardziej rozcieńczonych roztworów - poniżej 1 ug Cu/ml, stwierdzono maksymalne zaczerwienie linii Cu 3247,54 Å już po około 15 minutowej elektrolizie. Celem stwierdzenia w jaki sposób zmienia się zaczerwienie linii analitycznej miedzi w zależności od zmian stężenia Cu w elektrolicie, wydzielano miedź z roztworów o zmiennej zawartości Cu, a następnie

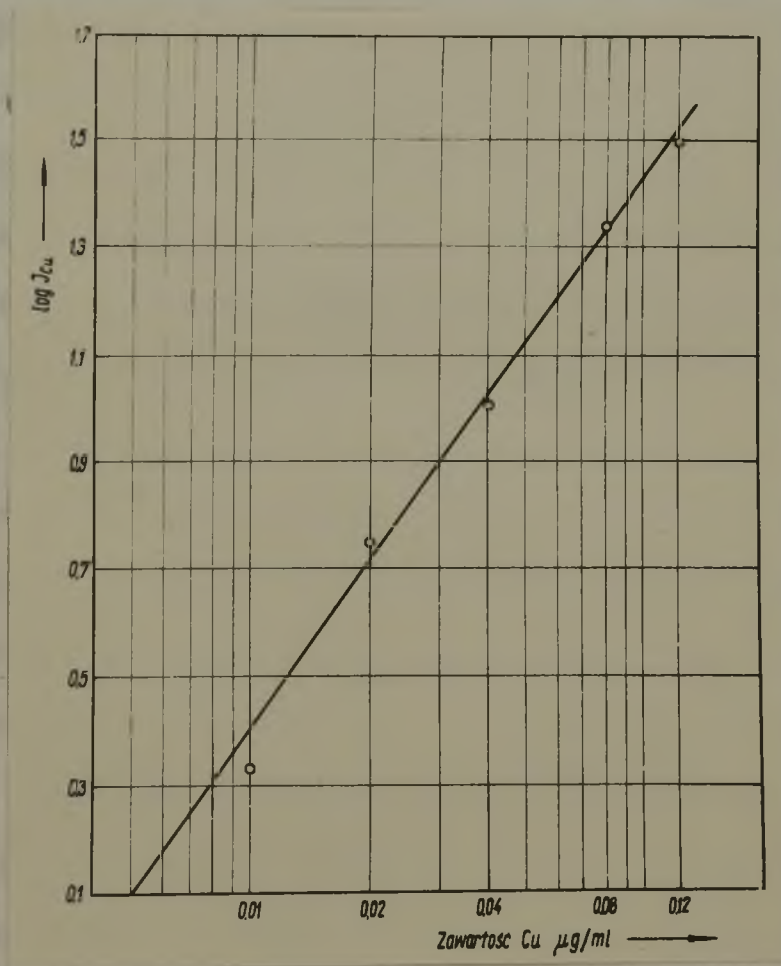
oznaczano ją spektrograficznie zmieniając warunki wzbudzenia /natężenie prądu zmiennego/ i dobierając odpowiednie warunki ekspozycji /czas i szerokość szczeliny spektrografu/. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 17.

Tablica 17. Wpływ zawartości miedzi w elektrolicie na intensywność
zaczernienia linii Cu 3247,54 Å

Skład elektrolitu			Objętość elektrolitu ml	Warunki wzbudzenia widma elektrod			Log I _{Cu}	Numer kliszy
Stęż. HCl g/ml	Stęż. NH ₃ g/ml	Dodano Cu µg		Natężenie prądu A	Czas ekspozycji sek	Szerokość szczeliny mm		
0,023	0,052	0,005	0,8	7,5	45	0,010	0,35	VI
0,023	0,052	0,01	0,8	7,5	45	0,010	0,74	
0,023	0,052	0,02	0,8	7,5	45	0,010	0,94	
0,023	0,052	0,03	0,8	7,5	45	0,010	1,15	
0,023	0,052	0,04	0,8	7,5	45	0,010	1,23	
0,023	0,052	0,06	0,8	7,5	45	0,010	1,53	
0,023	0,052	0,08	0,8	7,5	45	0,010	1,65	
0,023	0,087	0,01	1,0	8,0	45	0,018	0,33	X
0,023	0,087	0,02	1,0	8,0	45	0,018	0,75	
0,023	0,087	0,04	1,0	8,0	45	0,018	1,02	
0,023	0,087	0,08	1,0	8,0	45	0,018	1,33	
0,023	0,087	0,12	1,0	8,0	45	0,018	1,50	
0,023	0,087	0,02	1,0	7,6	45	0,015	1,12	XVI
0,023	0,087	0,04	1,0	7,6	45	0,015	1,41	
0,023	0,087	0,06	1,0	7,6	45	0,015	1,52	
0,023	0,087	0,08	1,0	7,6	45	0,015	1,72	
0,023	0,087	0,12	1,0	7,6	45	0,015	2,05	
0,023	0,087	0,02	1,0	7,5	45	0,015	1,35	XI
0,023	0,087	0,04	1,0	7,5	45	0,015	1,48	
0,023	0,087	0,08	1,0	7,5	45	0,015	1,73	
0,023	0,087	0,12	1,0	7,5	45	0,015	2,06	
0,023	0,035	0,01	1,0	5,8	45	0,020	0,42	XVIII
0,023	0,035	0,02	1,0	5,8	45	0,020	0,61	
0,023	0,035	0,04	1,0	5,8	45	0,020	1,01	
0,023	0,035	0,08	1,0	5,8	45	0,020	1,25	
0,023	0,035	0,02	1,0	5,5	45	0,020	1,13	XIX
0,023	0,035	0,04	1,0	5,5	45	0,020	1,33	
0,023	0,035	0,06	1,0	5,5	45	0,020	1,49	
0,023	0,035	0,08	1,0	5,5	45	0,020	1,67	
0,023	0,035	0,12	1,0	5,5	45	0,020	1,85	
0,023	0,035	0,02	1,2	5,5	45	0,020	1,15	
0,023	0,035	0,04	1,4	5,5	45	0,020	1,35	
0,023	0,035	0,06	1,6	5,5	45	0,020	1,51	
0,023	0,035	0,08	1,8	5,5	45	0,020	1,70	

Przy niewielkich zmianach objętości elektrolitu /1 - 2 ml/ zaczernienie linii Cu 3247,54 Å zależy tylko od zawartości miedzi w elektrolicie, a nie od stężenia. W podanych granicach zawartości miedzi /0,01 µg - 0,12 µg/ zależność $\log I_{Cu}$ od $\log C$ jest prostoliniowa. Wykres zależności $\log I_{Cu}$ od $\log C$ przedstawia rysunek 5.

Po dodaniu do elektrolitu 0,005 µg Cu daje się już odróżnić od tła linia Cu 3247,54 Å.



Rys. 5. Zależność $\log I_{Cu}$ od $\log C$.

2.4.3. Oznaczenie miedzi w metalicznym antymonie

Sposób postępowania

Odważkę około 0,1 g próbki /wielkość odważki zależy od zawartości Cu w antymonie/ drobno sproszkowanego metalicznego antymonu umieszcza się w naczynku elektrolitycznym, następnie wlewa się 1 ml 6 n HCl oraz ciekłego bromu możliwie jak najmniejszymi porcjami po ściance naczynka do nie znikającego po wymieszaniu ciemno brunatnego zabarwienia. Uzyskany roztwór odparowuje się do sucha na elektrycznej płycie grzejnej, do suchej pozostałości wlewa się 0,5 ml 6 n HCl oraz kilka kropel bromu w celu utlenienia pozostałego antymonu, po czym roztwór odparowuje się ponownie do sucha. Po wyższą czynność wykonuje się dwukrotnie. Suchą pozostałość rozтворя się w kwasie solnym /0,1 ml 6 n HCl + 0,7 ml H₂O/ lekko ogrzewając, następnie dodaje się 0,2 ml 10 n NH₃ i wydziela elektrolitycznie zawarte w uzyskanym roztworze zanieczyszczenia. W tym celu długie pręty elektrod węglowych łamie się na kawałki długości około 6 cm, powierzchnie przełomu katody wyrównuje się mechanicznie i po zamocowaniu elektrod w uchwycie zanurza się je do roztworu kwasu solnego /20 ml H₂O + 1 ml 6 n HCl/ i przepuszcza prąd o natężeniu około 0,5 A w ciągu około 2 minut. Następnie obie elektrody zanurza się do badanego roztworu i wydziela elektrolitycznie zanieczyszczenia prądem 0,1 A w ciągu 30 minut. Katoda w czasie elektrolizy powinna jedynie stykać się z roztworem, tak aby metale wydzielały

się tylko na jej lekko wypukłej powierzchni. Po zakończonej elektrolizie, elektrody wyjmują się z roztworu nie wyłączając prądu, katodę pozostawia się na około 2 minut do wysuszenia, a następnie zamocowuje się ją w dolnym uchwycie spektrografu. W górnym uchwycie umieszcza się stożkowato zakończoną elektrodę węglową, po czym wzbudza się widmo elektrod aktywowanym łukiem prądu zmiennego. Na tej samej kliszy fotografuje się widmo elektrod po elektrolizie roztworów o znanej zawartości miedzi. W tym celu do naczynek elektrolitycznych dodaje się roztworu wzorcowego miedzi w ilościach równoważnych: 0,02 0,04 0,06 0,08 μg Cu, dopełnia wodą do objętości 0,7 ml i dodaje 0,1 ml 6 n HCl oraz 0,2 ml 10 n NH_3 , po czym wydziela się elektrolitycznie miedź i uzyskuje widmo w następujących warunkach.

Warunki wzbudzenia

Spektrograf	Q 24 Zeiss
Szerokość szczeliny spektrografu	0,020 mm
Układ optyczny przed szczeliną spektrografu	Trójsoczewkowe oświetlenie szczeliny
Źródło wzbudzenia	Aktywowany łuk prądu zmiennego / generator Feussnera "F10" z przystawką wg Pfeilstickera/.
Odległość między elektrodami	4 mm
Wysokość przesłony	5 mm
Przesłona kamery	1 : 15
Elektrody	węglowe \varnothing 5 mm F-my POCh
Natężenie prądu	5,8 A

Czas ekspozycji	45 sek
Płyty fotograficzne	Blau Extra Hart, Agfa Wolfen
Obróbka płyt	Wywoływacz hydrohinonowy ID - 13, czas wywoływania ok. 30 sek., temperatura 20°C, utrwalacz zwykły.
Pomiary mikrofotometryczne	Mikrofotometr nierejestrujący MF - 2. W pomiarach zacierzenia linii Cu 3247,54 Å uwzględniano poprawkę na tło D /77/, odczytana z tablic na podstawie wartości $\log \frac{I_{Cu+T}}{I_T}$, natężenie zacierzenia linii miedzi wyliczano ze wzoru $\log I_{Cu} = \log I_{Cu+T} - D$. Klisze fotograficzne cechowano każdorazowo przy pomocy sześciostopniowego osłabiacza, stosując linię analityczną miedzi.

Zawartość miedzi w badanej próbce odczytuje się z wykresu sporządzonego w układzie współrzędnych $\log I_{Cu}$ i $\log C$. Od uzyskanej wartości odejmuje się zawartość miedzi w "ślepej próbce" /elektroliza roztworu po odparowaniu do sucha 2 ml 6 n HCl i 0,5 ml bromu/.

Wyniki i wnioski

W próbkach antymonu wysokiej czystości oznaczono miedź przedstawioną metodą oraz dla porównania metodą spektrofotometryczną /10/. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabelicy 18.

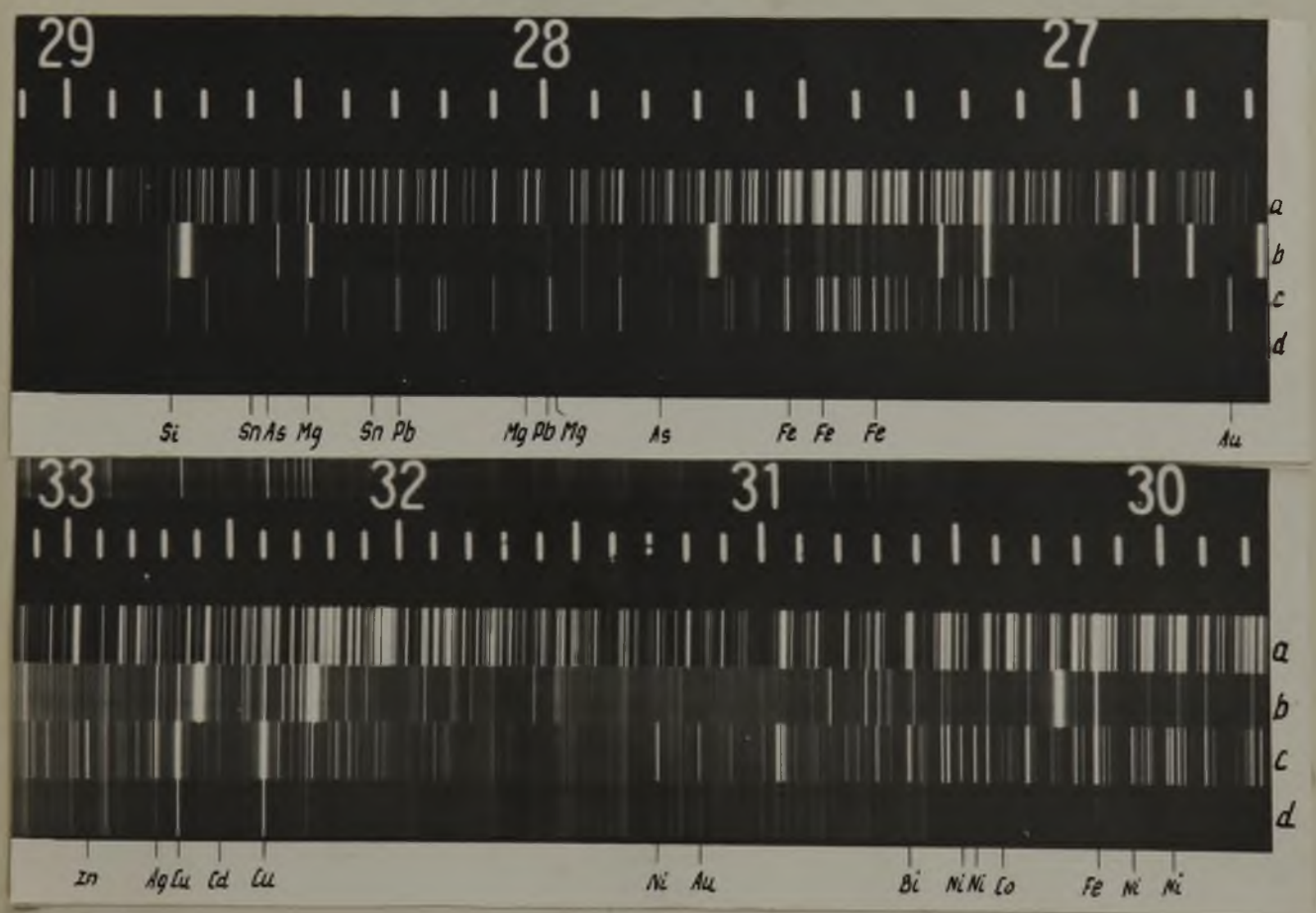
Tablica 18. Porównanie wyników oznaczenia miedzi metodą spektrofotometryczną i spektrograficzną

Rodzaj próbeki	Spektrofotometryczne oznaczenie miedzi		Spektrograficzne oznaczenie miedzi	
	Odważka próbeki g	Zawartość Cu %	Odważka próbeki g	Zawartość Cu %
Sb-51/F	1,0028	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,1035	$1,7 \cdot 10^{-5}$
- " -	1,0003	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,1135	$2,4 \cdot 10^{-5}$
- " -	1,0027	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,1264	$1,8 \cdot 10^{-5}$
- " -	1,0004	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,1152	$1,7 \cdot 10^{-5}$
- " -	1,0026	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,1434	$2,2 \cdot 10^{-5}$
- " -	2,0034	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,1144	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Oprócz wyników zgodnych uzyskano również wiele znacznie różniących się. Rozbieżności te w kilku przypadkach dochodzą do około 30 %. Przyczyny ich leżą zarówno w procesie elektrolitycznego wydzielenia zanieczyszczeń jak i w samej metodzie spektrograficznego oznaczania /wzbudzenie łukowe/. Pomimo niezbyt wysokiej powtarzalności, opracowana metoda może mieć duże znaczenie przy oznaczaniu zawartości miedzi poniżej 10^{-6} %. Podaną metodą można oznaczać zawartości miedzi rzędu 10^{-5} % - $5 \cdot 10^{-7}$ % w 0,1 - 1 g badanego metalu. Dokładniejsze wyniki oznaczenia zawartości Cu poniżej 10^{-6} % uzyskuje się przy zastosowaniu większych odważek metalu /5 g - 10 g/.

Metodą elektrolitycznego wydzielenia metali z roztworów wodnych zastosowano do wykrywania zanieczyszczeń w technicz-

nym antymonie. Rys. 6. przedstawia zdjęcie widma antymonu technicznego bezpośrednio wzbudzonego oraz zdjęcie widm katody i anody po elektrolitycznym zagęszczeniu zanieczyszczeń z 0,5 g odważki metalu. W widmie antymonu bezpośrednio wzbudzonego stwierdzono występowanie linii spektralnych następujących pierwiastków /tablica 19/:



Rys. 6. Wycinki zdjęć spektrogramów: a/ elektrod żelaznych, b/ metalicznego antymonu bezpośrednio wzbudzonego, c/ katody, d/ anody.

Tablica 19. Wyniki oznaczeń spektrograficznych antymonu bezpośrednio wzbudzonego.

Pierwiastek	Długość fali λ	Względna ocena intensywności zaczernienia
Arsen	2349;84	słabo widoczna
	2780;20	" "
	2860,45	" "
Krzem	2516;12	widoczna
	2881,58	"
Magnez	2795;53	słabo widoczna
	2802;70	" "
	2852,13	widoczna
Miedź	3247;54	dobrze widoczna
	3273,96	" "
Ołów	2833;07	słabo widoczna
	2802,00	bardzo słabo widoczna
Srebro	3280;68	dobrze widoczna
	3382,89	" "
Żelazo	2395;62	widoczna
	2739;55	"
	2749;32	"
	2755;74	"
	3020;64	
	3047,61	

W widmie katody oprócz linii arsenu stwierdzono linie wszystkich wyżej wymienionych pierwiastków o znacznie intensywniejszym zaczernieniu. Ponadto wykryto linie spektralne następujących pierwiastków niewykrytych metodą bezpośredniego wzbudzenia badanego metalu /tablica 20/:

Tablica 20. Wyniki spektrograficznych oznaczeń zanieczyszczeń w antymonie, po ich elektrolitycznym zagęszczeniu

Pierwiastek	Długość fali Å	Względna ocena intensywności zaczernienia
Bizmut	2897,98	słabo widoczna
	3067,72	widoczna
Cynk	3282,33	słabo widoczna
	3302,59	widoczna
	3345,02	"
Kadm	2265,02	słabo widoczna
	2288,02	widoczna
	3261,06	słabo widoczna
Kobalt	2411,62	widoczna
	2424,93	"
	3044,00	"
	3412,03	"
	3453,51	"
Cyna	2839,99	bardzo słabo widoczna
	2863,33	" " "
	3034,12	" " "
	3175,02	" " "
Nikiel	3002,49	dobrze widoczna
	3050,82	" "
	3134,11	" "
	3414,77	" "
Tellur	2383,25	bardzo słabo widoczna
	2385,76	" " "
Złoto	2427,95	bardzo dobrze widoczna
	2675,95	" " "
	3122,78	dobrze widoczna

W widmie anody stwierdzono słabe linie Cu 3247,54 Å, 3273,96 Å, słabe linie Au 2427,95 Å, 2675,95 Å oraz bardzo słabo widoczną linię Pb 2833,07 Å.

Metodę elektrolitycznego zagęszczania zanieczyszczeń można w prosty sposób przystosować do oznaczania śladowych zawartości zanieczyszczeń w pierwiastkach tworzących łatwo lotne związki z halogenami. Pierwiastkami tymi mogą być; arsen, cyna, german i inne.

2.5. Spektrofotometryczna metoda oznaczania małych ilości srebra w trójsiarczku antymonu

Najczęściej używanymi obecnie odczynnikami do oznaczania śladowych ilości srebra są: p-dwumetyloaminobenzylidynorodanina i ditizon /24/. Z wymienionych odczynników, do oznaczania srebra w Sb_2S_3 wybrano ditizon, który w środowisku kwaśnym /0,5-1 n kwasu mineralnego/ tworzy ketoditizonian srebra / $AgHDz$ /, łatwo rozpuszczalny w $CHCl_3$ i CCl_4 dając żółto zabarwione roztwory, dla których maksimum absorpcji światła leży przy długości fali $\lambda = 462 \text{ m}\mu$ /78/. Ditizon nie jest odczynnikiem specyficznym do oznaczania srebra. Nie można oznaczać nim srebra w obecności jonów palladu, złota i rtęci, które tworzą trudniej zdysocjowane kompleksy /24, 78/. W środowisku kwaśnym reaguje z ditizonem również miedź, tworząc jednak kompleks mniej trwały niż kompleks srebrowy. tą właściwość ditizonianów srebra i miedzi wykorzystuje się przy oznaczaniu srebra w obecności większych ilości miedzi. W tym przypadku zamiast rozcieńczonego roztworu ditizonu używa się roztworu ditizonianu miedzi w chloroformie /24, 78/. Podczas wytrząsania roztworu wodnego zawierającego jony srebra z chloroformowym roztworem ditizonianu miedzi zachodzi reakcja wymiany, do warstwy organicznej przechodzi srebro w postaci $AgHDz$ powodując zmianę zabarwienia roztworu od fioletowej do żółtej. Zastosowanie ditizonianu miedzi pozwala na uniknięcie wpływu miedzi na wynik oznaczenia srebra.

Ponieważ osady nośników zawierały tylko nieznaczną ilość Cu, poniżej 10^{-4} % i nie zawierały jonów złota, palladu i platyny, przeto do oznaczania srebra w tych próbkach mógł być użyty roztwór ditizonu.

Pewne trudności sprawiało przygotowanie roztworu do oznaczania. Próby roztwarzania Sb_2S_3 w HCl i odpędzania podstawowego składnika antymonu nie dały dobrych rezultatów. Otrzymywano wyniki za niskie. Lepsze wyniki oznaczenia srebra uzyskano po utlenieniu Sb_2S_3 kwasem azotowym i usunięciu nadmiaru HNO_3 przez odparowanie roztworu do sucha, po uprzednim dodaniu niewielkiej objętości kwasu siarkowego.

Część doświadczalna

Odczynniki i roztwory:

Ditizon 0,002 %-owy roztwór w CCl_4 .

Roztwór wzorcowy srebra; rozpuszczano 0,158 g wysuszonego w $110^\circ C$ $AgNO_3$ w 20 ml 0,1 n HNO_3 i rozcieńczano tym kwasem do 100 ml /1 ml - 1 mg Ag/. Z tego roztworu sporządzano bardziej rozcieńczone roztwory /1 ml - 5 μg Ag/ przez odpowiednie rozcieńczenie 0,6 n H_2SO_4 bezpośrednio przed użyciem.

Kwaśny winian amonowy; sposób otrzymywania podano w rozdziale 2.3.

Kwas siarkowy 0,6 n.

Kwas siarkowy 1 ; 1.

Kwas azotowy destylowany w aparaturze szklanej / $d=1,4$ /.

Czterochlorek węgla dwukrotnie destylowany.

Metanol dwukrotnie destylowany.

Aparatura:

Spektrofotometr uniwersalny VSU-1 Zeiss, Jena.

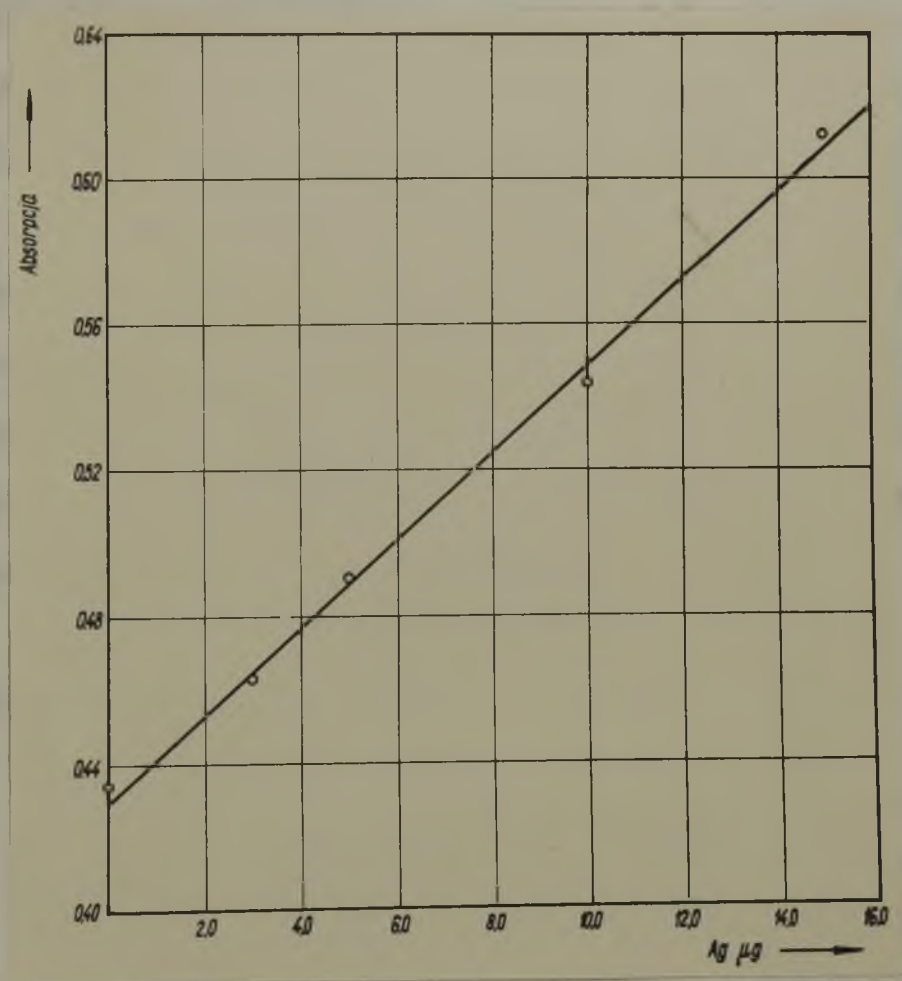
2.5.1. Wyznaczanie krzywej wzorcowej

Do rozdzielaczy poj. 50 ml wprowadzono 0, 3, 5, 10, 15 μg Ag i uzupełniano 0,6 n H_2SO_4 do 10 ml. Srebro ekstrahowano dwukrotnie ditizonem używając każdorazowo 4 ml roztworu i raz 1 ml CCl_4 . Ekstrakty organiczne zbierano w suchych kolbkach miarowych poj. 10 ml i dopełniano do kreski metanolem. Absorpcję światła mierzono przy długości fali $\lambda = 462 \text{ m}\mu$ posługując się kiuwetami o grubości warstwy absorbującej $l = 1 \text{ cm}$. Odnośnikiem był czysty rozpuszczalnik / CCl_4 / . Wyniki pomiarów absorpcji zestawiono w tablicy 21.

Tablica 21. Wyniki pomiarów absorpcji.

Dodano Ag μg	Ilość oznaczeń	Średni wynik absorpcji światła A dla $l=1\text{cm}$, $\lambda=462\text{m}\mu$
0	3	0,434
3	3	0,463
5	3	0,490
10	3	0,548
15	3	0,612

W oparciu o powyższe dane sporządzono wykres zależności absorpcji od zawartości srebra /rys.7./.



Rys. 7. Zależność absorpcji światła od zawartości srebra.

2.5.2. Sprawdzenie przydatności metody

Do zlewek poj. 50 ml wsypywano 0,5 g Sb_2S_3 niezawierającego srebra, po czym wiano 1 ml roztworu wzorcowego srebra /1 ml = 5 µg Ag/ oraz 1 ml HNO_3 . Zawartość zlewek lekko ogrzano do zapoczątkowania reakcji utleniania. Po ustaniu burzliwej reakcji dodano do zlewek 1 ml H_2SO_4 1 : 1 i odparowano roztwór do sucha na elektrycznej płycie grzejnej.

Ogrzewano zawartość zlewek do zaniku wydobywania się białych dymów pochodzących z rozkładu kwasu siarkowego. Po ostudzeniu, do pozostałości po odparowaniu, wsypano 0,5 g kwaśnego winianu amonowego, a następnie wiano 4 ml 0,6 n H_2SO_4 i rozpuszczono osad soli antymonowej na gorąco. Po ostudzeniu, roztwory ze zlewek przelewano do rozdzielaczy poj. 50 ml, zlewki spłukano dwa razy po 2 ml 0,6 n H_2SO_4 , dołączając roztwory z przejęcia do roztworów w rozdzielaczach, po czym ekstrahowano srebro analogicznie jak przy wyznaczaniu krzywej wzorcowej. Posługując się krzywą wzorcową odczytywano zawartość srebra. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 22.

Tablica 22. Wyniki oznaczeń srebra w Sb_2S_3

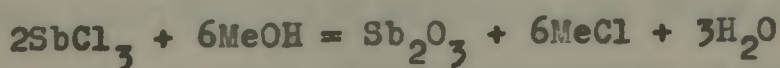
Dodano <i>Ag</i> μg	Oznaczono <i>Ag</i> μg	Błąd	
		μg	%
5	5,10	+0,10	+2,0
5	5,08	+0,08	+1,6
5	5,21	+0,21	+4,2
5	4,90	-0,10	-2,0
5	5,05	+0,05	+1,0

2.6. Alkalimetryczna metoda oznaczania wolnego chlorowodoru w roztworze tróchlorku antymonu w kwasie solnym

Przy opracowywaniu optymalnych warunków usuwania arsenu z roztworu tróchlorku antymonu w kwasie solnym metodą współstrącania z osadem trójsiarczku antymonu, koniecznym okazało się opracowanie metody oznaczania "wolnego" chlorowodoru w tym roztworze.

Terminem "wolny" chlorowódor określono różnicę całkowitej ilości chlorowodoru zawartej w roztworze tróchlorku antymonu i ilości chlorowodoru powstającej w wyniku hydrolyzy chlorku antymonowego.

K h o r a s a n i /79/ oznacza sumaryczną zawartość chlorowodoru przez bezpośrednie miareczkowanie zasadą rozcieńczonego roztworu chlorku antymonowego wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika, przy czym tróchlorok antymonu reaguje z zasadą według następującej reakcji:

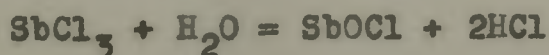


Zawartość "wolnego" chlorowodoru wylicza się po oznaczeniu jodometrycznym antymonu w tym roztworze.

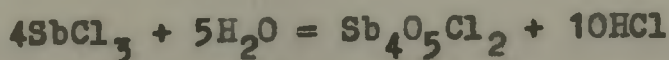
W przypadku stężonych roztworów chlorku antymonowego oznaczenie chlorowodoru powyższą metodą jest utrudnione, gdyż strącanie się dużych ilości zasadowych soli antymonu utrudnia zaobserwowanie zmiany barwy wskaźnika. Z tego powodu opracowany zmieniony tok postępowania, umożliwiający miareczkowanie kwasu solnego w roztworze, z którego wydzielono uprzednio sole antymonowe wykorzystując reakcję pow-

stawania krystalicznego, trudno rozpuszczalnego produktu hydrolizy trójchlorku antymonu dużą ilością wody. Do miareczkowania pobierano odpowiednią część klarownego roztworu znad osadu.

Według danych literaturowych /80 - 82/ w reakcji trójchlorku antymonu z wodą, mogą powstawać różne produkty. Przy użyciu wody w ilości 2 do 45 moli na 1 mol trójchlorku antymonu w wyniku reakcji hydrolizy powstaje związek o wzorze $SbOCl$ /80/, przy czym przebieg reakcji jest następujący,



Inny produkt powstaje, gdy 4 - 75 części wagowe wody reagują z 1 częścią wagową trójchlorku antymonu. W wyniku reakcji hydrolizy powstaje krystaliczny związek o sumarycznym wzorze $Sb_4O_5Cl_2$ /80/ według następującej reakcji:



W roztworach uzyskanych po oddzieleniu trójsiarczku antymonu jako kolektora znajduje się pewna ilość jonów siarczkowych, których stężenie zależy przede wszystkim od stężenia trójchlorku antymonu. W wyniku hydrolizy tego roztworu powstaje krystaliczny związek barwy pomarańczowej. Należało oznaczyć skład ilościowy tych związków otrzymanych z roztworów o różnym stężeniu chlorku antymonowego i o różnej zawartości chlorowodoru.

Część doświadczalna

Odczynniki i roztwory:

Trójchlorek antymonu cz.d.a. f-my POCh.

Wodorotlenek sodowy 0,5 n roztwór wodny.

Kwas solny 6 n.

Bromian potasowy 0,5 n roztwór wodny.

Fenoloftaleina 0,1 % roztwór alkoholowy.

Oranz metylowy 0,1 % roztwór wodny.

6.1. Sprawdzenie przydatności reakcji hydrolizy chlorku antymo-
nawego do ilościowego oznaczania chlorowodoru w roztworze
trójchlorku antymonu w kwasie solnym.

W kolbach miarowych pojemności 25 ml sporządzono roztwo-
ry o różnym stężeniu trójchlorku antymonu i chlorowodoru, po
czym odmierzone z nich po 5 ml roztworu i zmieszano w zlew-
kach poj. 100 ml z 50 ml wody destylowanej. Krystaliczne
osady $Sb_4O_5Cl_2$ uzyskano mieszając zawartość zlewek przy po-
mocy mieszadła elektromagnetycznego w ciągu 15 minut. Mie-
szanie jak również pocieranie wewnętrznych ścianek zlewki
pręcikiem, znacznie przyspiesza powstawanie krystalicznego
osadu. Zawartość zlewek przenoszono ilościowo do kolbek mia-
rowych poj. 100 ml i dopełniano je wodą destylowaną do kres-
ki. Wykonano również pomiary z zastosowaniem do hydrolizy
25 ml wody - objętość końcowa roztworu wynosiła wtedy 50 ml.

Po opadnięciu osadu pobierano odpowiednią część klarownego roztworu i miareczkowano go 0,5 n NaOH wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika. W osobnych próbkach oznaczono bromianometrycznie stężenie jonów antymonu. Znajomość stężenia $SbCl_3$ w badanym roztworze jest konieczna dla wyliczenia zawartości "wolnego" HCl zakładając, że z 1 mola $SbCl_3$ powstaje 2,5 mola HCl. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 23.

Tablica 23. Wyniki oznaczeń HCl w roztworze trójchlorku antymonu.

Wprowa- dzono $SbCl_3$	HCl z hydro- lizy	Wprowadzono HCl	Ozna- czono sumary- czny HCl	Ozna- czono "wol- ny" HCl	Błąd	
					mol/ 25 ml	%
0,00886	0,0222	0,0797	0,1026	0,0804	+0,0007	+0,88
0,00886	0,0222	0,0797	0,1016	0,0794	-0,0003	-0,38
0,0264	0,0660	0,1030	0,1693	0,1033	+0,0003	+0,29
0,0264	0,0660	0,1030	0,1699	0,1039	+0,0009	+0,87
0,0442	0,1105	0,0972	0,2071	0,0966	-0,0006	-0,62
0,0442	0,1105	0,0972	0,2083	0,0978	+0,0006	+0,62
0,0442	0,1105	0,0972	0,2070	0,0965	-0,0007	-0,72
0,0438	0,1095	0,1462	0,2573	0,1478	+0,0016	+1,09
0,0438	0,1095	0,1712	0,2790	0,1695	-0,0017	-0,99

2.6.2. Sprawdzenie przydatności reakcji hydrolizy SbCl_3 do ilościowego oznaczania chlorowodoru w roztworach uzyskanych do częściowym straceniu antymonu jako Sb_2S_3 .

Sporządzano roztwory o podobnych stężeniach trójchlorku antymonu i chlorowodoru jak poprzednio, a następnie wysocono je siarkowodorem do wystąpienia wyraźnego osadu trójsiarczku antymonu. Osady Sb_2S_3 odsączano przez sączek ze spieku szklanego o porowatości G4 zbierając przesącz do suchych kolbek miarowych poj. 25 ml. Naczyniska, w których strącano trójsiarczek antymonu oraz sączki z osadami przemywano małą objętością alkoholu metylowego dołączając roztwory z przemycia do poprzednich przesączów i dopełniając alkoholem metylowym roztwory trójchlorku antymonu w kolbach miarowych do kreski. Z roztworów tych odmierzano po 5 ml i zmieszano z 50 ml wody destylowanej w zlewce poj. 150 ml a następnie otrzymywano krystaliczne produkty hydrolizy podanym poprzednio sposobem. Zawartość zlewek przelewano do kolb miarowych poj. 100 ml i oznaczano "wolny" chlorowódor analogicznie jak poprzednio. Osady trójsiarczku antymonu na sączkach szklanych przemywano alkoholem metylowym do zaniku reakcji na jon chlorkowy, po czym suszono je w temp. 80°C i ważono. Z ciężarów osadów Sb_2S_3 wyliczano ilość chlorowodoru, która powstaje w wyniku reakcji trójchlorku antymonu z siarkowodorem, celem uwzględnienia jej w obliczeniach "wolnego" chlorowodoru w badanych roztworach. Krystaliczne produkty hydrolizy

po odsączeniu i przemyciu alkoholem metylowym suszono w temp. 80°C, a następnie zważono je i oznaczano w nich zawartość antymonu, chloru, siarki i tlenu. Dla oznaczenia zawartości antymonu, odważki produktów hydrolizy roztworzano w 6 n kwasie solnym i oznaczano antymon bromianometrycznie po uprzednim usunięciu siarkowodoru przez ogrzewanie roztworu w temperaturze bliskiej wrzenia w ciągu 10 minut. Zawartość chloru oznaczano argentometrycznie miareczkując roztwór uzyskany po roztworzeniu odważki produktu hydrolizy w wodzie, do której dodawano odpowiednią ilość kwaśnego winianu amonowego. Punkt równoważnikowy określano potencjometrycznie stosując elektrodę srebrną jako elektrodę wskaźnikową oraz elektrodę kalomelową jako elektrodę odnośnikową. W celu oznaczenia zawartości siarki odważki produktów hydrolizy roztworzano w mieszaninie jodu w 6 n kwasie solnym. Nadmiar jodu odmiareczkowano roztworem tiosiarczanu sodowego. Punkt równoważnikowy określono potencjometrycznie stosując elektrodę platynową jako elektrodę wskaźnikową oraz elektrodę kalomelową jako elektrodę odnośnikową. Zawartość tlenu wyliczano odejmując od 100 sumę procentowych zawartości antymonu, chloru i siarki. Wyniki oznaczeń zestawiono w tablicy 24.

Tablica 24. Wyniki oznaczeń składu ilościowego produktów hydrolizy SbCl_3 w roztworze uzyskanym po częściowym strąceniu antymonu jako Sb_2S_3

Roztwór wyjściowy		Zawartość	Zawar- tość	Zawar- tość	Zawar- tość	Stosu- nek
Stężenie SbCl_3	Stężenie HCl	Sb	Cl	S	S	Sb+Cl
mol/ 25 ml	mol/ 25 ml	%	%	%	%	
0,0088	0,0797	76,73	11,08	0,20	11,99	6,92
0,0264	0,1052	76,92	11,09	0,36	11,63	6,94
0,0438	0,0996	76,42	11,05	0,41	12,12	6,92
0,0438	0,1462	76,80	11,03	0,40	11,77	6,96
0,0436	0,1700	76,33	11,09	0,48	12,10	6,90

Stały stosunek antymonu do chloru w tych związkach dowodzi, że i tym razem we wszystkich przypadkach hydroliza chlorku antymonowego przebiegała tak samo i w jej wyniku z 1 mola trójchlorku antymonu powstało 2,5 mola chlorowodoru.

Dla wyliczenia ilości chlorowodoru, która tworzyła się w wyniku hydrolizy roztworu trójchlorku antymonu uzyskanym po częściowym strąceniu antymonu w postaci Sb_2S_3 , należało również oznaczyć zawartość H_2S w tych roztworach, gdyż po dodaniu wody, zawarte w roztworze trójchlorku antymonu jony siarczkowe reagowały z SbCl_3 zwalniając odpowiednią ilość moli HCl /tablica 25, kolumna 5/. Oznaczenia siarkowodoru wykonano zgodnie z podaną metodą w rozdziale 2.7.

Stężenie trójchlorku antymonu w roztworach uzyskanych po częściowym strąceniu antymonu jako Sb_2S_3 oznaczano bromianometrycznie usuwając uprzednio z tych roztworów siarkowodór. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 25.

Tablica 26. Wyniki oznaczeń chlorkowodoru w roztworze trójsiarczku antymonu otrzymanym po częściowym strąceniu antymonu jako Sb_2S_3 .

Wprowa- dzono $SbCl_3$ mol/25 ml	Wprowa- dzono HCl mol/25 ml	Ilość Sb_2S_3 G	HCl z reakcji $SbCl_3 + H_2S$ mol/25 ml		HCl z hydrolizy $SbCl_3$ mol/25 ml	Oznaczono sumarycz- ny HCl mol/25 ml	Oznaczono wolny HCl mol/25 ml	B ł ą d	
			A	B				mol/ 25 ml	%
0,0088	0,0797	0,0425	0,00075	0,00015	0,0213	0,1028	0,0806	+0,0009	+1,13
0,0264	0,1052	0,0368	0,00064	0,00080	0,0648	0,1706	0,1044	-0,0008	-0,76
0,0438	0,0996	0,0686	0,00121	0,00165	0,1071	0,2103	0,1003	+0,0007	+0,70
0,0438	0,1462	0,0641	0,00113	0,00170	0,1071	0,2555	0,1456	-0,0006	-0,41
0,0436	0,1700	0,0377	0,00067	0,00174	0,1070	0,2803	0,1709	+0,0009	+0,53

A - Ilość HCl wyliczona z ciężaru trójsiarczku antymonu

B - Ilość HCl wyliczona z zawartości H_2S w roztworze trójsiarczku antymonu

2.7. Potencjometryczna metoda oznaczania H_2S w roztworze tróichlorku antymonu.

W wyniku częściowego strącania antymonu w postaci Sb_2S_3 ze stężonego roztworu tróichlorku antymonu w kwasie solnym, otrzymuje się przesącz zawierający znaczne ilości jonów siarczkowych, których stężenie zależy przede wszystkim od zawartości $SbCl_3$ w roztworze wyjściowym.

W często stosowanej metodzie oznaczania H_2S w wodnych roztworach, wykorzystywana jest reakcja utlenienia i redukcji zachodząca między jonami siarczkowymi i wolnym jodem /83/.



Stan równowagi tej reakcji jest przesunięty całkowicie na prawo, zarówno w roztworach obojętnych jak i kwaśnych. Wykonanie oznaczenia polega na wprowadzaniu określonej objętości badanego roztworu do nadmiaru zakwaszonego roztworu jodu i jodku potasowego. Nieprzereagowaną ilość jodu odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodowego w obecności skrobi, która dodawana jest pod koniec miareczkowania w celu ułatwienia zaobserwowania końcowego punktu miareczkowania. Ten sposób oznaczania H_2S zawodził w przypadku obecności dużej ilości jonów antymonu w badanym roztworze, gdyż w wyniku dodania obojętnego roztworu tiosiarczanu sodowego, tworzyła się zawiesina produktów hydrolizy soli antymonawej, która absorbowiała barwny kompleks jodu ze skrobią, utrudniając tym samym zaobserwowanie końcowego punktu miareczkowania. Lepsze rezultaty uzyskuje się przy zastosowaniu potencjometrycznej metody określa-

nia punktu równoważnikowego. W przedstawionej metodzie oznaczenia siarkowodoru roztwór badany wkraplało z biurety do silnie zakwaszonego, mianowanego roztworu jodu w jodku potasowym, do którego zanurzone były końce elektrod platynowej i kalomelowej podłączonych do pH-metru, umożliwiającego bezpośredni pomiar siły elektromotorycznej ogniwa. Objętość równoważną badanego roztworu w stosunku do objętości mianowanego roztworu jodu wyznaczano metodą **H a h n a**.

Cześć doświadczalna

Odczynniki i roztwory:

Kwas solny stężony / $d=1,19$ /, wodny roztwór jodu w jodku potasowym /0,01 n/
pH-metr f-my Radiometr, typ 22.

2.7.1. Sposób wykonania oznaczenia

Do zlewki pojemności 50 ml wlewano 5, 10 lub 20 ml 0,01 n roztworu jodu /objętość roztworu jodu zależy od zawartości H_2S w badanym roztworze/ i zakwaszono równą objętością stężonego HCl. Badany roztwór wkraplało z mikrobiurety do zakwaszonego roztworu jodu, w którym zanurzone były końce podłączonych do pH-metru elektrod platynowej i kalomelowej. Po każdorazowym dodaniu stałej objętości badanego

roztworu i po dokładnym wymieszaniu zawartości zlewki odczytywano wartość siły elektromotorycznej ogniwa /SEM/. Pod koniec miareczkowania, gdy roztwór w zlewce był tylko nieznacznie zabarwiony, odczyty SEM robiono po dodaniu 0,02 ml badanego roztworu. Równoważną objętość tego roztworu w stosunku do ilości wprowadzonego jodu wyznaczano metodą H a h n a /75/. Dla przykładu w tablicy 26 podano wyniki oznaczeń H_2S w roztworze trójskloru antymonu uzyskany po odsączeniu osadu Sb_2S_3 . Stężenie $SbCl_3$ w roztworze wyjściowym wynosiło 2,190 mol/l, a zawartość HCl 4,27 mol/l.

Tablica 26. Wyniki oznaczeń H_2S w roztworze trójskloru antymonu /do zlewki dodano 20 ml 0,01 n J_2 i 20 ml stężonego HCl /

Objętość badanego roztworu V ml	SEM ogniwa E:0,5 mV	przy ΔE $\Delta V = 0,02$ ml
0,00	615	
2,00	570	
2,20	550	
2,30	535	5
2,32	530	5
2,34	525	5
2,36	520	10
2,38	510	10
2,40	500	15
2,42	485	45
2,44	440	55
2,46	385	20
2,48	365	10
2,50	355	5
2,52	350	

Wyniki miareczkowania zestawione w tabelicy 26 pozwoliły na wyliczenie metodą H a h n a /75/ równoważnej objętości czynnika miareczkującego. W metodzie tej wylicza się odpowiednią poprawkę X.

$$X = \Delta V \cdot k$$

gdzie ΔV oznacza stałe porcje dodawanego roztworu miareczkującego; k - współczynnik wyrażający się wzorem:

$$k = \frac{\Delta E_2}{2 \cdot \Delta E_1}$$

We wzorze tym ΔE_1 równa się przyrostowi SEM, pierwszy co do wielkości po $\Delta E_{\max.}$, a ΔE_2 przyrost SEM drugi co do wielkości.

Obliczenia przeprowadzono następująco:

$$\Delta E_{\max.} = 55$$

$$\Delta E_1 = 45$$

$$\Delta E_2 = 20$$

$$k = \frac{\Delta E_2}{2 \cdot \Delta E_1} = \frac{20}{90} = 0,22$$

i wobec tego:

$$X = 0,02 \cdot 0,22 = 0,004$$

Ponieważ ΔE_1 leży przed $\Delta E_{\max.}$, zatem poprawkę X należy dodać do wartości V leżącej między $\Delta E_{\max.}$ i ΔE_1 .

Ostateczny wynik obliczeń wynosi:

$$V = 2,44 + 0,004 = 2,444 \text{ ml}$$

a wyliczone na tej podstawie stężenie H_2S - 0,0820 mol/litr.

**3. Współstrącanie zanieczyszczeń z roztworów
trójchlorku antymonu z osadem trójsiarczku
antymomu.**

3.1. Wstęp

Terminem "współstrącania" lub indukowane strącenie określa się zjawisko zanieczyszczenia osadu składnikami roztworu, które w warunkach strącania osadu nie tworzą trudno rozpuszczalnego związku z jonem strącającym /84,85/. Często jednak powyższymi terminami określa się również i te przypadki, w których w wyniku dodania do roztworu odczynnika strącającego przekroczony zostaje iloczyn rozpuszczalności zarówno składnika podstawowego jak i jonów stanowiących zanieczyszczenie danego roztworu /86/. W bardzo szerokim pojęciu współstrącanie można zdefiniować łącznym strąceniem dwu lub więcej składników roztworu /86/. Termin "współstrącanie" lub "indukowane strącenia" jest nazwą zbiorczą dla wielu procesów, które powodują to zjawisko. Do przyczyn powodujących zanieczyszczenia osadu należy zaliczyć, adsorpcję, okluzję, tworzenie mieszanych kryształów, tworzenie związków chemicznych, reakcję wymiany jonowej zachodzącej między jonami fazy stałej, a jonami znajdującymi się w roztworze, przy czym często trudno jest wskazać, która z wymienionych przyczyn spowodowała zanieczyszczenie osadu /84, 85/.

Znajomość zjawisk współstrącania ma podstawowe znaczenie w chemii analitycznej. Z ich powodu granice stosowności metod analitycznych muszą być wyznaczane metodą empiryczną i odnoszą się ściśle do danych warunków i składu roztworu /85/. Wpływ współstrącania na wyniki analizy chemicznej szeroko omówił K o r e n n a n /88, 89/.

Współstrącanie, które na ogół w analizie chemicznej jest zjawiskiem szkodliwym, może być wykorzystane jako czynnik pożyteczny przy oznaczaniu śladowych zawartości zanieczyszczeń w celu ich wyodrębniania i zagęszczania /87/. W tym przypadku wprowadza się do badanego roztworu określoną ilość jonów tworzących trudno rozpuszczalny związek z odczynnikiem strącającym. Wydzielony osad zwany często "kolektorem" lub "nośnikiem", pociąga za sobą śladowe zanieczyszczenia znajdujące się w roztworze.

Czasami proces współstrącania daje się przeprowadzić w ten sposób, że znaczna część zanieczyszczeń oraz część podstawowego składnika strącającego są wspólnym jonem strącającym. W tym przypadku osad podstawowego składnika spełnia rolę nośnika. Ten typ współstrącania stosowany jest w preparatyce substancji nieorganicznych wysokiej czystości /2/, gdyż osad nośnika można otrzymać bez wprowadzania zanieczyszczeń metalicznych, na przykład przez wysycenie roztworu gazowym siarkowodorem, amoniakiem lub przez wprowadzenie do roztworu odpowiednich substancji organicznych.

Wydzielanie zanieczyszczeń w procesie współstrącania najintensywniej zachodzi w początkowej fazie tworzenia się osadu /87/. Powodem tego jest powstawanie wysoko zdyspergowanych cząstek, obdarzonych znaczną energią powierzchniową dzięki której reakcje wymiany jonowej zachodzące między jonami osadu nośnika, a jonami zanieczyszczeń znajdującymi się w roztworze, przebiegają ze znaczną szybkością /87/.

Początkowe obce jony w wyniku wymiany jonowej wydzielają

się na powierzchni kryształu, a następnie w zależności od warunków tworzenia osadu i natury chemicznej oraz fizycznej składników tworzących osad nośnika, może następować przenikanie ich w głąb kryształu prowadzące w końcowym efekcie do powstawania równomiernego rozmieszczenia zanieczyszczeń w kryształach nośnika. W stanie równowagi termodynamicznej rozdział zanieczyszczeń między osadem i roztworem można wyrazić następującym równaniem /92/:

$$\left(\frac{I}{P}\right)_{\text{kryształ}} = D \left(\frac{I}{P}\right)_{\text{roztwór}} \quad /1/$$

Gdzie I oznacza stężenie /ilość/ zanieczyszczeń,
a P stężenie /ilość/ podstawowego składnika.

Równanie /1/ reprezentuje homogeniczne prawo podziału, a D jest tak zwanym homogenicznym współczynnikiem podziału.

W przypadkach powolnego i równomiernego wzrostu kryształu, nieskończenie cienka warstwa obcych jonów wydzielona na powierzchni kryształu może zostać przykryta przez następne warstwy tego kryształu, które z kolei pokrywają się bardzo cienką warstwą zanieczyszczeń i td. W ten sposób utworzony kryształ posiada budowę warstwową /93/, w którym rozmieszczenie zanieczyszczeń zmienia się w sposób logarytmiczny od środka kryształu do jego części zewnętrznych. W stanie równowagi rozdział zanieczyszczeń między fazą stałą, a ciekłą można wyrazić równaniem /94/:

$$\log \frac{I_0}{I} = \lambda \log \frac{P_0}{P} \quad /2/$$

W równaniu tym: I_0 - oznacza początkowe stężenie /ilość/
zanieczyszczeń,

I - końcowe stężenie /ilość/ zanieczyszczeń,

P_0 - początkowe stężenie /ilość/ składnika
podstawowego,

P - końcowe stężenie /ilość/ składnika pod-
stawowego,

λ - logarytmiczny współczynnik podziału.

W wyniku matematycznego przekształcenia równania /2/ uzyskuje się następującą zależność:

$$\lambda = \frac{\log I_0 - \log I}{\log P_0 - \log P} \quad /3/$$

λ - ułamek wydzielonych zanieczyszczeń/
 $\log P_0 - \log P$ - ułamek wydzielonego składnika podstawowego

Znajomość współczynników podziału D i λ ma duże znaczenie w poznaniu i śledzeniu procesu współstrącania /95/. Stałe wartości D lub λ przy wytrącaniu coraz to większej ilości nośnika informują czy dana metoda strąceniowa prowadzi do homogenicznego czy też logarytmicznego podziału. W większości przypadków podział zanieczyszczeń nie zachodzi w zupełnej zgodności z podanymi prawami, gdyż trudno jest utrzymać takie warunki doświadczalne, które by w sposób wyłączny faworyzowały jeden z typów podziału. Często dla danego procesu strąceniowego zarówno współczynnik D jak i λ nie są stałe lecz zmieniają się w miarę wytrącania lub krystalizacji nośnika /86/. Dla celów wydzielania śladowych zanieczyszczeń korzystniej jest prowadzić strącenie zgodnie z logarytmicznym prawem podziału /86/.

Wartości liczbowe współczynników podziału D i λ są wiel-

kościami porównywalnymi dla różnych metod strąceniowych. Współczynniki większe od jedności wskazują, że strącenie składnika podstawowego prowadzi do zagęszczenia zanieczyszczeń w osadzie nośnika. Im wartości liczbowe D i α są większe tym skuteczniejsze jest wydzielenie obcych jonów wraz z osadem nośnika.

W wielu publikacjach stwierdzono zależność współstrącania od szeregu parametrów /96-100/. Niektóre z nich jak temperatura, stężenie roztworu, stosunek molowy składnika podstawowego i zanieczyszczeń nie mają dużego wpływu na wielkość współczynników podziału. O wiele większy wpływ na proces współstrącania ma stosunek rozpuszczalności związków składnika podstawowego i zanieczyszczeń z tym samym jodem strącającym oraz stosunek promieni jonowych składnika podstawowego i substancji wydzielanej /86/. Czynniono wiele prób wyprowadzenia prostej zależności matematycznej między wartością liczbową współczynników podziału a iloczynami rozpuszczalności składnika podstawowego i zanieczyszczeń /93, 98, 101/. Jednak z powodu złożonego charakteru przyczyn powodujących współstrącanie nie uzyskano zbyt dobrych rezultatów, a wyprowadzone z rozważań termodynamicznych wzory matematyczne nie mają charakteru ogólnego /102, 103/. Sama znajomość wartości iloczynów rozpuszczalności jest w wielu przypadkach niewystarczająca, szczególnie gdy proces współstrącania prowadzi się metodą frakcjonowanego strącania roztworów zawierających duże stężenie różnych jonów. Obecność w roztworze dużego stężenia anionów tworzących trudno zdysocjowane jony kompleksowe z zanieczyszczeniami może mieć

czasami decydujący wpływ na wynik współstrącania.

Dla wydzielania śladowych zawartości zanieczyszczeń metodą współstrącania często wykorzystywane są siarczki /104-111/. Znaczne różnice rozpuszczalności różnych siarczków oraz duża zależność ich rozpuszczalności od stężenia jonów wodorowych w roztworze, z którego są strącane, korzystnie wpływają na przebieg procesu współstrącania. W procesie tym ważną rolę spełnia strącanych siarczków /osad krystaliczny lub bezpostaciowy/, a także morfologiczny wygląd osadu /112/. Postać osadu zależy w dużym stopniu od warunków jego strącania /stężenie H_2S , szybkość jego przepuszczania przez roztwór, skład roztworu/. Szybkie wysycanie siarkowodem roztworu o dużym stężeniu strącanych kationów powoduje powstawanie osadu drobno krystalicznego, o dużej powierzchni, obdarzonego silnymi własnościami adsorpcyjnymi. Ostateczny efekt współstrącania zależy również od wtórnych zmian osadu - od procesu starzenia. Niska rozpuszczalność siarczków jest przyczyną tworzenia się dużej ilości zarodków krystalizacyjnych, na skutek czego cząsteczki siarczków posiadają niewielkie rozmiary, a ponadto naładowane są często jednoimiennymi ładunkami, zapobiegającymi dalszemu wzrostowi cząstek, dzięki czemu osad siarczku pozostaje w roztworze w postaci zawiesiny koloidalnej. W procesie współstrącania siarczek makroskładnika w wielu przypadkach działa w sposób mechaniczny, wydzielając łącznie zawarte w roztworze cząsteczki koloidalne mikroskładników lub przeciwdziałając ich powstawaniu /24/.

Mechanizm współstrącania można także wyjaśnić zagęszcza-

niem, na skutek adsorpcji jonów siarczkowych na powierzchni kryształów nośnika, dzięki czemu mogą się wytrącać łącznie siarczki tych kationów, które przy danej kwasowości nie tworzą osadów /113-116/. Z tym zjawiskiem spotykamy się często przy oddzielaniu siarkowodorem kationów grupy II od kationów grupy III. Błędy jakie się z tego powodu popełnia, przy analizowaniu mieszanin kationów tych grup, mogą być niekiedy znaczne.

R u d n i e w /112/ stwierdził na przykład, że strącanie HgS z roztworu o kwasowości 0,3 N w obecności 0,01 M $ZnCl_2$ powoduje wydzielenie około 40 % zawartego w tym roztworze cynku.

Zagadnienie współstrącania siarczków z uwzględnieniem szerokiego zakresu kombinacji; wydzielany metal - siarczek makroskładnika, jest przedmiotem wielu prac tego autora i jego współpracowników 7112, 117-127/.

Wielokrotnie stwierdzono, że skuteczność wydzielania śladowych ilości metali z rozcieńczonych wodnych roztworów, zależy od różnicy wartości liczbowych iloczynów rozpuszczalności, a właściwie molowych rozpuszczalności siarczków makroskładnika i kationów wydzielanych /24, 86, 87, 128/. Skuteczność jest tym większa im siarczek mikroskładnika jest trudniej rozpuszczalny od siarczku nośnika. Mechanizm współstrącania w tym przypadku tłumaczy się przebiegiem reakcji wymiany jonowej zachodzącej między jonami fazy stałej, a kationami znajdującymi się w śladowych ilościach w roztworze /87/. Na powierzchniowy charakter przyczyn procesu współstrącania wskazują także wyniki prób zmniejszania współstrącania dzięki wprowadzeniu do roztworu odpowiednich substancji organicznych /barwników

i niektórych aldehydów/ oraz hydrofilowych koloidów typu: żelatyna, krochmal, saponina, tanina i tp. adsorbujących się na powierzchni wytrącanego osadu i utrudniających tym samym łącznemu wytrącaniu się zanieczyszczeń z osadem składnika podstawowego /117, 129-132/.

B a l a r e w /133/ uważa, że współstrącanie cynku z CuS zachodzi na skutek obecności kapilar w kryształach siarczku miedzi, w których te jony adsorbują się.

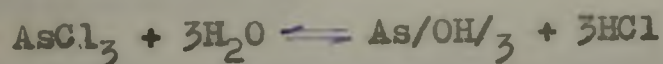
Współstrącanie kationów można również tłumaczyć tworzeniem związków chemicznych składnika wydzielanego z siarczkiem nośnika. Na przykład kadm z HgS może tworzyć związek typu siarkosoli $CdHgS_2$, cynk z siarczkiem miedzi $ZnCuS_2$ i tp. /112, 120-127/.

3.2. Współstrącanie arsenu z osadem trójsiarczku antymonu

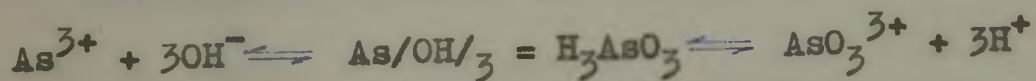
Metoda współstrącania zanieczyszczeń z osadami siarczku wykorzystywana jest głównie w paracach analitycznych do wyodrębniania i zagęszczania śladowych ilości kationów tworzących trudno rozpuszczalne siarczki. Współstrącanie siarczków może być jednak wykorzystywane również do celów preparatywnych przy otrzymywaniu substancji nieorganicznych wysokiej czystości. W tym przypadku konieczne jest, aby kation substancji oczyszczonej tworzył trudno rozpuszczalny siarczek, przy czym rezultat oczyszczania tą metodą zależy w dużej mierze od różnicy rozpuszczalności siarczku składnika podstawowego i rozpuszczalności siarczków zanieczyszczeń. Ten typ współstrącania wykorzy-

stano do usuwania zanieczyszczeń z roztworu trójchlorku antymonu. W wyniku wysycenia roztworu $SbCl_3$ gazowym siarkowodorem powstaje osad Sb_2S_3 pociągający za sobą niektóre zanieczyszczenia znajdujące się w roztworze.

Podstawowym zanieczyszczeniem handlowych preparatów $SbCl_3$ jest arsen. Występuje on nawet w preparatach cz.d.a. w dość znacznych ilościach $/6,5 \cdot 10^{-3} \% As/$. W wyniku roztworzenia trójchlorku antymonu w kwasie wolnym zawarty w nim $AsCl_3$ ulega hydrolizie według reakcji /134/:



Powstały w wyniku hydrolizy $As(OH)_3$ może dysocjować równocześnie jako kwas i jako zasada. Schemat reakcji dysocjacji jest następujący:



Stan równowagi tej reakcji zależy od stężenia jonów wodorowych w roztworze. W wyniku silniejszego zakwaszenia równowaga reakcji dysocjacji przesuwa się w lewo, stwarzając tym samym korzystniejsze warunki dla łącznego wydzielenia się arsenu z osadem Sb_2S_3 . Stężenie kwasu nie może być jednak zbyt wysokie, gdyż to z kolei utrudnia tworzenie się osadu Sb_2S_3 . Należało ustalić eksperymentalnie optymalne stężenie HCl w roztworze trójchlorku antymonu, przy którym współstrącanie arsenu byłoby największe. Celowym okazało się również zbadanie wpływu innych parametrów takich jak: temperatura roztworu w czasie strącania osadu Sb_2S_3 , czas stykania się osadu Sb_2S_3 z roztworem trójchlorku antymonu oraz sposób tworzenia Sb_2S_3 /heterogeniczny i homogeniczny/.

Przebieg procesu współstrącania scharakteryzowany jest ilościowo przy pomocy wartości liczbowych współczynników podziału λ i D . Dla wyznaczenia tych wartości oznaczano ilości wydzielonych zanieczyszczeń i składnika podstawowego - antymonu w osadzie nośnika $/Sb_2S_3/$.

Cześć doświadczalna

Odczynniki i roztwory

Roztwory wzorcowe arsenu o stężeniu 1 mg As/1 ml i 2 mg As/1 ml. Kwas solny nie zawierający arsenu. /Sporządzanie tych roztworów podano w części 2.1./ $SbCl_3$ cz.d.a. oczyszczony metodami współstrącania i destylacji.

3.2.1. Wpływ stężenia HCl w roztworze trójchlorku antymonu na współstrącanie arsenu z osadem Sb_2S_3

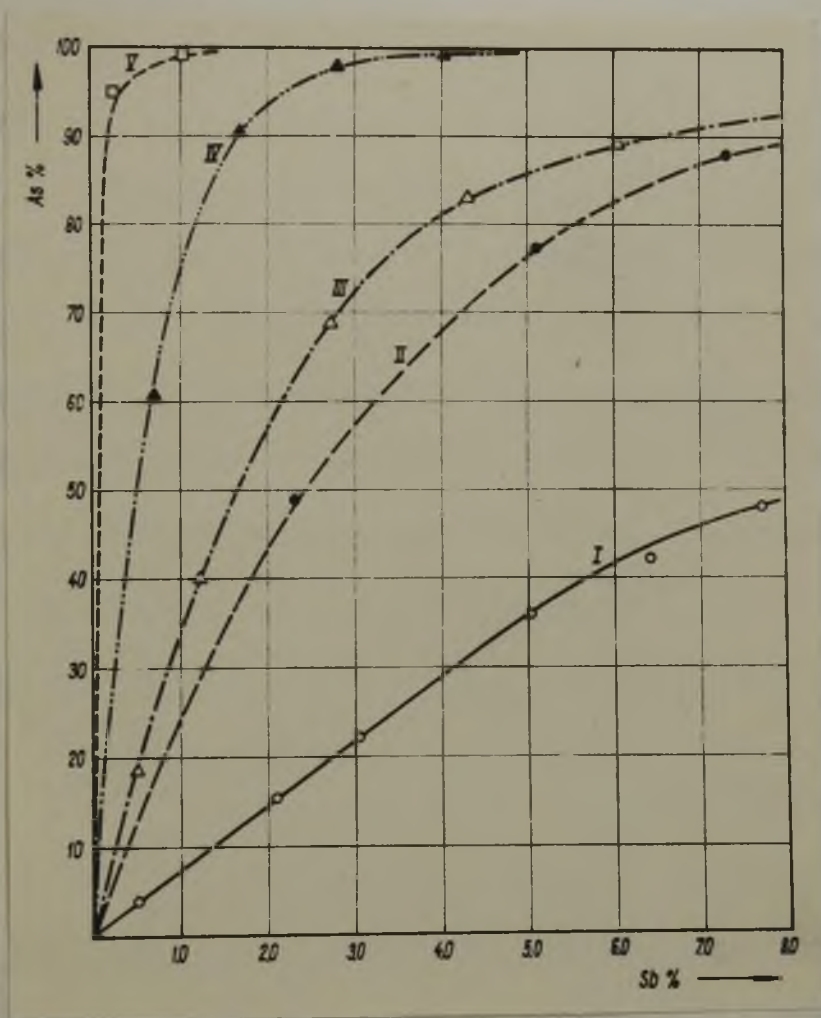
W kolbkach miarowych pojemności 25 ml sporządzano roztwory o znanej zawartości $SbCl_3$ i HCl. Po ustaleniu temperatury $20^{\circ}C$, roztwory te wysycano przy pomocy zanurzonej cienkiej rurki szklanej, siarkowodorem do utworzenia się niewielkiej ilości Sb_2S_3 . Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolbki, osad Sb_2S_3 sączone przez sączonek ze spieku szklanego porowatości G4 zbierając przesącz do suchej kolbki miarowej pojemności 25 ml. Kolbkę oraz rurkę szklaną przemywano niewiel-

ką objętością alkoholu metylowego dołączając roztwór z przemycia do poprzedniego przesączu. Przesącz ten dopełniano następnie alkoholem metylowym do kreski. Osad Sb_2S_3 na sączku szklanym przemywano alkoholem metylowym do zaniku reakcji na jon chlorkowy odrzucając roztwór z przemycia. Sączek z siarczkiem suszono w temperaturze $95^{\circ}C$ do stałej wagi. Z różnicy ciężarów sączka z osadem i sączka bez osadu wyliczano ciężar straconego osadu Sb_2S_3 . W osadzie tym oznaczano następnie arsen podaną poprzednio metodą. Arsen i antymon oznaczano również w niewielkiej ilości siarczku antymonowego, która pozostawała w kolbce miarowej i w rurce szklanej oraz w alkoholowym roztworze z przemycia. Przesącz zebrany w kolbce miarowej wysycano ponownie siarkowodorem i utworzony osad siarczku odsączano a następnie postępowano z nim analogicznie jak poprzednio. Powyższą czynność powtarzano kilkakrotnie. Wyniki oznaczeń arsenu i antymonu w osadzie nośnika pozwoliły na wyliczenie współczynników podziału λ i D . Uzyskane wartości zestawiono w tablicy 27.

Tablica 27. Wpływ stężenia HCl na wynik współstrącania arsenu z osadem Sb_2S_3

Se- ria po- mia- rów	Stęż. HCl w roztw. wyjś- ciowym mol/ 25 ml	Ciężar Sb_2S_3 G	Zawartość As w Sb_2S_3 mg	Wydzie- lono Sb łącznie %	Wydzie- lono As łącznie %	Współczynni- ki podziału	
						A	D
1	2	3	4	5	6	7	8
I	0,0570	0,0392	0,085	0,53	4,25	8,21	8,33
		0,1175	0,225	2,11	15,50	7,93	8,51
		0,0703	0,127	3,05	21,90	7,95	8,91
		0,1495	0,279	5,06	35,80	7,63	10,15
		0,1054	0,122	6,48	41,90	8,10	10,41
		0,0873	0,126	7,65	48,18	8,24	11,22
II	0,0741	0,1731	0,978	2,33	48,75	28,1	39,9
		0,2094	0,578	5,14	77,65	28,4	64,1
		0,1634	0,206	7,34	87,95	27,8	92,1
		0,1002	0,096	9,72	92,75	25,6	118,5
		0,1107	0,065	11,22	95,45	26,0	166,0
III	0,0803	0,0402	0,373	0,54	18,67	39,0	42,4
		0,0520	0,427	1,24	40,00	41,0	53,1
		0,1140	0,577	2,77	68,85	41,6	77,0
		0,1154	0,290	4,33	83,35	40,9	110,5
		0,1352	0,120	6,14	89,35	35,4	128,4
IV	0,0849	0,0522	1,097	0,69	60,94	131,6	224,0
		0,0755	0,534	1,71	90,80	138,1	561,0
		0,0915	0,125	2,81	97,90	136,4	1630,0
		0,0936	0,025	4,06	98,92	111,0	2160,0
V	0,1062	0,0142	1,765	0,19	98,04	1897	26270
		0,0656	0,017	1,07	99,00	425	9152
		0,0766	0,004	2,10	99,22	229	5930
		0,0707	0,001	3,13	99,26	154	4153
VI	0,1316	0,0254	1,789	0,34	99,39	1580	47770
		0,0367	0,003	0,84	99,56	655	26710
		0,0334	0,001	1,28	99,63	434	2076
		0,0674	0,001	2,19			

Zawartość arsenu w przeliczeniu na SbCl_3 w roztworach wyjściowych serii pomiarów I, II i III wynosiła $2 \cdot 10^{-2} \%$, a w roztworach serii IV, V i VI $1,8 \cdot 10^{-2} \%$. Stężenie SbCl_3 w roztworach wyjściowych wszystkich serii było takie same i wynosiło 0,0438 mol/25 ml. Zgodnie z przewidywaniami współstrącania arsenu z osadem trójsiarczku antymonu w dużym stopniu zależy od początkowego stężenia HCl w roztworze trójchlorku antymonu. W miarę jego wzrostu szybko rosną wartości liczbowe współczynników podziału. Powyżej 0,1 mol $\text{HCl}/25$ ml wydzielanie arsenu z osadem Sb_2S_3 jest już praktycznie ilościowe. Proces współstrącania przebiega w przybliżeniu zgodnie z logarytmicznym podziałem, gdyż wartości liczbowe ulegają tylko niewielkim zmianom w miarę wytrącania coraz to większych ilości składnika podstawowego. Różnice między wartościami liczbowymi w poszczególnych seriach pomiarów spowodowane są zarówno nieustaleniem się stanu równowagi między osadem Sb_2S_3 , a jonami arsenu w roztworze, jak również błędami analitycznymi popełnianymi przy oznaczaniu arsenu w osadzie nośników. W roztworach silnie kwaśnych wartości liczbowe współczynników podziału nie reprezentują stanu równowagowego. W dużym stopniu zależą od ilości wydzielonego nośnika. Dla ich wyznaczenia należałoby strącać bardzo małe ilości siarczku antymonowego. Ze względów praktycznych było to niemożliwe, gdyż przy ilościach osadu poniżej 0,01 g trudno jest go oddzielić od spleku szklanego sącza. Wpływ stężenia HCl w roztworze trójchlorku antymonu na wynik współstrącania arsenu charakteryzuje również rysunek 8.



Rys. 8. Zależność ilości wydzielonego arsenu od ilości strąconego antymonu w postaci Sb_2S_3 z roztworu trójchlorku antymonu o zmiennej zawartości HCl.

I - 0,0570 mol HCl/25 ml, II - 0,0741 mol HCl/25 ml,
III - 0,0803 mol HCl/25 ml, IV - 0,0849 mol HCl/25 ml,
V - 0,1062 mol HCl/25 ml.

3.2.2. Wpływ stężenia $SbCl_3$ na współstrącanie arsenu oraz na zawartość jonów siarczkowych w roztworze po oddzieleniu Sb_2S_3

Dla stwierdzenia wpływu stężenia $SbCl_3$ na wynik współstrącania arsenu strącano osady trójsiarczku antymonu z roztworów o zmiennej zawartości $SbCl_3$. Stężenie HCl oraz zawartość arsenu w przeliczeniu na 1 g $SbCl_3$ we wszystkich roztworach była taka sama. Sposób strącania nośnika oraz wszystkie pozostałe czynności związane z sączeniem, przemywaniem i suszeniem osadu oraz oznaczaniem w nim arsenu były analogiczne jak w poprzednio przeprowadzonych doświadczeniach. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 28.

Tablica 28. Wpływ stężenia $SbCl_3$ na współstrącanie arsenu. Stężenie HCl w roztworach wyjściowych wynosiło 0,0706 mol/25 ml a zawartość arsenu w przeliczeniu na $SbCl_3$ wynosiła $2 \cdot 10^{-3} \%$.

Seria pomiarów	Stęż. $SbCl_3$ w roztworze wyjściowym mol/25 ml	Ciężar Sb_2S_3 g	Wydzielono Sb łącznie %	Wydzielono As łącznie %	Współczynniki podziału	
					A	D
I	0,0175	0,0683	2,29	40,6	22,3	29,1
		0,0789	4,94	66,4	21,6	38,0
		0,0993	8,28	85,0	21,9	62,7
		0,0902	11,30	94,0	23,0	123,1
II	0,0438	0,1248	1,68	33,1	23,5	28,9
		0,1318	3,45	64,7	29,4	51,4
		0,0768	4,48	77,5	32,4	73,3
		0,0878	5,66	86,5	23,0	106,6
		0,1577	7,79	91,6	30,6	129,1
III	0,0614	0,1341	1,28	24,6	22,0	25,1
		0,1514	2,74	52,5	26,9	40,0
		0,0912	3,62	64,4	27,8	48,2
		0,1352	4,91	79,4	31,2	74,5
		0,1080	5,95	88,0	34,4	116,0
		0,1462	7,38	95,6	41,0	273,0

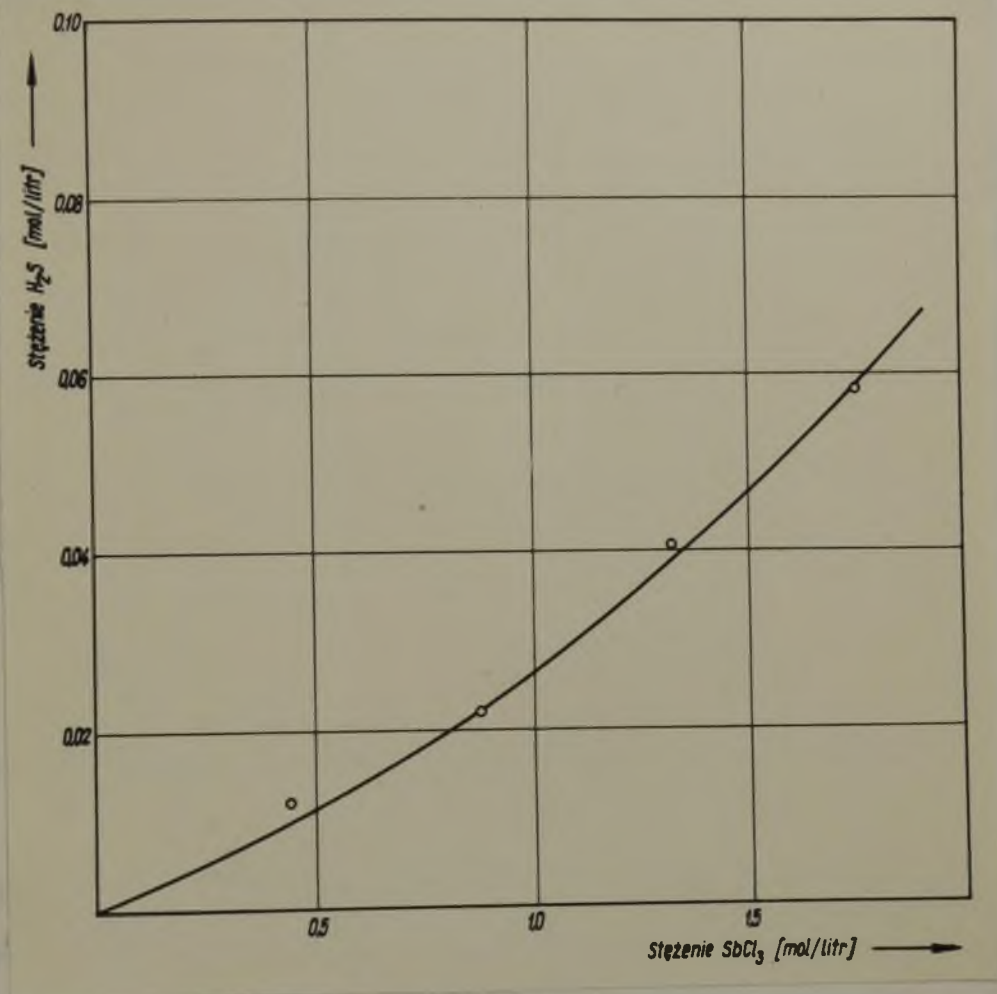
Zmiany stężenia SbCl_3 w roztworze, z którego strącany jest osad trójsiarczku antymonu, nie mają większego wpływu na wartości liczbowe współczynników podziału. Ze względów technicznych korzystniej jest stosować roztwory bardziej stężone /mniejsza objętość roztworu/. Optymalne stężenie SbCl_3 wynosi 0,0438 mol/ 25 ml. Z roztworów bardziej stężonych trudno jest wytrącać osad Sb_2S_3 . Stwierdzono mianowicie dość znaczną rozpuszczalność siarczku antymonowego w stężonych roztworach trójchlorku antymonu. Rozcieńczenie przesączu po oddzieleniu Sb_2S_3 tym samym rozpuszczalnikiem, w którym rozpuszczono SbCl_3 powoduje strącenie dalszych ilości trójsiarczku antymonu. Celem określenia ilości H_2S , która pozostaje w roztworze po oddzieleniu siarczku antymonowego i stwierdzenia od jakich parametrów zależy rozpuszczalność Sb_2S_3 , wykonano oznaczenia siarkowodoru w roztworach trójchlorku antymonu o różnym stężeniu SbCl_3 i HCl , z których uprzednio wydzielono Sb_2S_3 . Oznaczenia H_2S wykonano zgodnie z podaną poprzednio metodą 2.7. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawiono w tabelicy 29.

Tablica 29. Wpływ stężenia SbCl_3 na zawartość H_2S w roztworze po odsączeniu Sb_2S_3

Seria pomiarów	Skład roztworu wyjściowego		Stężenie H_2S mol/l
	Stęż. SbCl_3 mol/l	Stęż. HCl mol/l	
I	0,438	3,43	0,0077
	0,876	3,32	0,0221
	1,314	3,21	0,0405
	1,752	3,10	0,0570
	2,150	2,99	0,0875
II	0,438	4,90	0,0071
	0,876	4,75	0,0162
	1,314	4,59	0,0336
	1,752	4,43	0,0480
	2,190	4,27	0,0820
III	0,438	6,40	0,0074
	0,876	6,21	0,0191
	1,314	5,99	0,0347
	1,752	5,78	0,0620
	2,190	5,57	0,1025

Z przedstawionych w tablicy 29 danych wynika, że zawartość H_2S w roztworze po oddzieleniu trójsiarczku antymonu zależy głównie od stężenia SbCl_3 .

Na podstawie danych zestawionych w tablicy 29 sporządzono rysunek 9, przedstawiający zależność zawartości H_2S w roztworze trójchlorku antymonu, uzyskanym po częściowym strąceniu antymonu w postaci Sb_2S_3 , od stężenia SbCl_3 w roztworze wyjściowym.



Rys. 9. Zależność zawartości H_2S w roztworze trójchlorku antymonu, od stężenia SbCl_3 .

Postanowiono również zbadać trwałość tych roztworów. W tym celu z roztworu o składzie 2,19 mol SbCl_3 /litr i 5,57 mol HCl /litr, strącono osad siarczku antymonowego i po jego odsączeniu, w przesączu oznaczano H_2S w różnym czasie. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 30.

Tablica 30. Zmiany zawartości H_2S w roztworze trójchlorku antymonu po odsączeniu Sb_2S_3 .

Stęż. $SbCl_3$ w roztworze wyjściowym mol/litr	Stęż. HCl w roztworze wyjściowym mol/litr	Oznaczono H_2S	Stężenie H_2S mol/litr
		natychmiast	0,0375
		po 1 godz.	0,0305
1,314	3,21	po 2 godz.	0,0272
		po 3 godz.	0,0242
		po 24 godz.	0,0012

Przyczyną zmniejszenia się zawartości H_2S w roztworze trójchlorku antymonu po oddzieleniu Sb_2S_3 , jest prawdopodobnie utlenianie jonów siarczkowych tlenem powietrza do wolnej siarki. Roztwór początkowo klarowny, w miarę upływu czasu mętnieje na skutek wydzielania się wolnej siarki.

3.2.3. Wpływ czasu kontaktu osadu Sb_2S_3 z roztworem na wynik współstracania arsenu.

W poprzednich doświadczeniach osad trójsiarczku antymonu sączone natychmiast po jego utworzeniu. W tej serii pomiarów Sb_2S_3 odsączone dopiero po pewnym czasie licząc od momentu zaprzestania wysycania roztworu siarkowodorem. Po każdorazowym odsączeniu osadu nośnika i jego powtórny strąceniu pozostawiono Sb_2S_3 w roztworze przez określony czas. Zawieszinę siarczku antymonowego w kolbce miarowej w równych odstępach

czasu silnie wstrząsano. Wykonano pomiary tylko dla roztworów o stężeniu 0,0570 mol HCl/25 ml i o zawartości arsenu 0,2 mg As/1 g SbCl₃. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zebrano w tabelicy 31.

Tablica 31. Wpływ czasu kontaktu osadu Sb₂S₃ z roztworem trójchlorku antymonu na współstrącanie arsenu.

Seria pomiarów	Czas zetknięcia Sb ₂ S ₃ z roztworem min.	Ciężar Sb ₂ S ₃ G	Wydzielono	Wydzielono	Współczynniki podziału	
			Sb łącznie %	As łącznie %	A	D
I	10	0,0427	0,59	4,76	8,15	8,42
		0,1106	2,07	15,97	8,30	8,98
		0,1234	3,73	26,22	8,00	9,15
		0,1076	5,18	36,90	8,66	10,68
II	20	0,0946	1,27	9,74	7,94	8,37
		0,1156	2,83	21,49	8,20	9,42
		0,1349	4,64	32,97	8,43	10,08
		0,1412	6,54	42,19	8,10	10,43
III	40	0,1073	1,44	10,98	8,02	8,43
		0,1223	3,09	22,20	7,96	8,95
		0,0978	4,40	31,61	8,46	10,02
		0,1347	6,21	42,19	8,53	11,01
IV	60	0,1052	1,41	11,18	8,32	8,80
		0,1210	3,04	22,55	8,27	9,28
		0,1134	4,57	32,86	8,45	10,21
		0,1424	6,48	42,06	8,15	10,51

3.2.4. Współstrącanie arsenu w obecności jonów miedzi

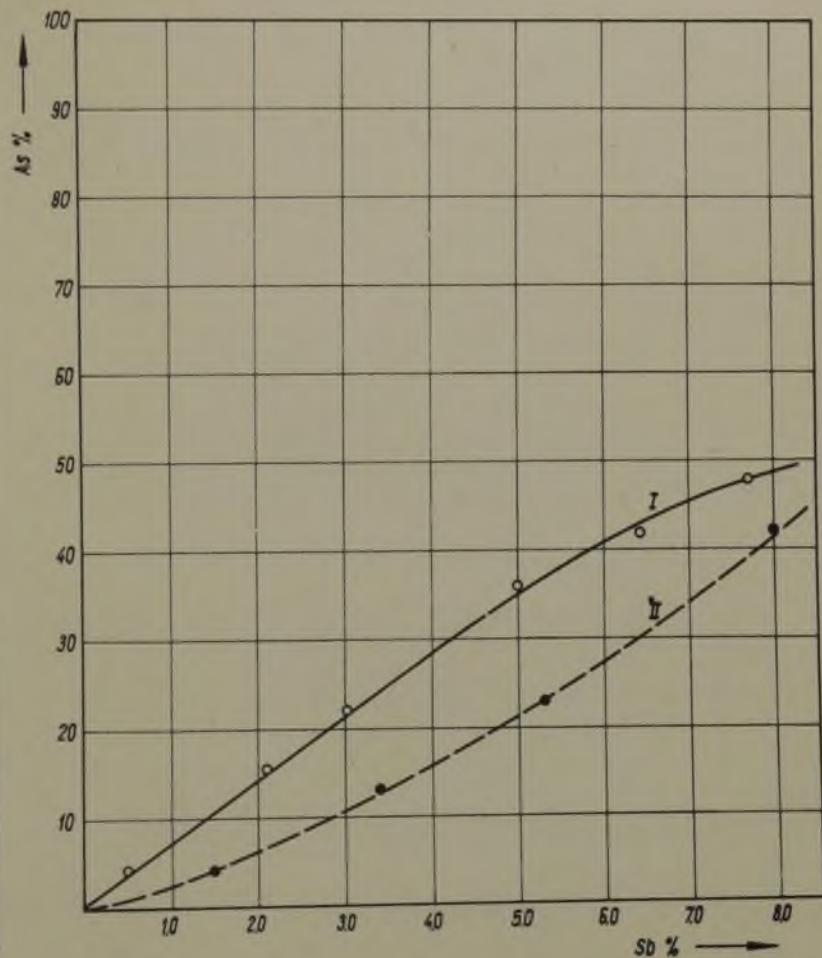
Wstępne badania spektrograficzne wykazały, że jony miedzi wydzielają się z roztworu trójchlorku antymonu łącznie z osadem Sb_2S_3 . Powstało pytanie czy ich obecność w roztworze ma wpływ na przebieg współstrącania arsenu. Celem wyjaśnienia tego zagadnienia strącano arsen łącznie z osadem Sb_2S_3 w obecności określonych ilości jonów miedzi. Współstrącanie przeprowadzono z zastosowaniem trójchlorku antymonu o stężeniu 0,0438 mol $SbCl_3$ /25 ml i o zawartości HCl 0,0557 mol/25 ml i 0,0845 mol/25 ml. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 32.

Tablica 32. Wyniki współstrącania arsenu w obecności jonów miedzi.

Dodano Cu mg	Stęż. HCl w roztw. wyjścio- wym mol/25 ml	Ciężar Sb_2S_3 g	Wydzie- lono Sb łącznie	Wydzie- lono As łącznie	Współczynniki podziału	
			%	%	<i>k</i>	D
0,5	0,0570	0,1118	1,50	4,30	3,17	2,94
		0,1393	1,38	13,53	4,25	4,47
		0,1431	3,30	23,83	4,95	7,25
		0,2007	8,00	42,35	6,60	8,45
		0,0967	9,30	63,60	7,03	17,02
		0,1053	10,72	66,10	9,57	16,21
0,5	0,0849	0,0516	0,69	59,41	126,3	211,00
		0,0700	1,63	88,42	131,6	462,00
		0,0806	2,72	97,90	140,1	1670,00
		0,0853	3,87	98,76	111,4	1980,00

Porównując wartości liczbowe współczynników podziału uzyskanych w wyniku prowadzenia współstrącania w obecności jonów miedzi i w nieobecności jonów miedzi /tablica 27/ widać wyraźny wpływ jonów miedzi na współstrącanie arsenu z roztworów trójchlorku antymonu o niezbyt dużym stężeniu HCl. Wartości liczbowe współczynników podziału w początkowej fazie frakcjonowanego strącania są znacznie niższe niż w końcowej. Można to wytłumaczyć wpływem jonów miedzi, które wydzielając się z osadem Sb_2S_3 na samym początku przeszkadzają łącznemu strąceniu się arsenu. W miarę jak stężenie Cu^{2+} w roztworze maleje wzrasta współstrącanie arsenu. W roztworze o większej zawartości HCl wyraźnego wpływu miedzi nie obserwuje się.

Na podstawie danych zestawionych w tablicy 27 i tablicy 32 sporządzono rysunek 10 przedstawiający zależność ilości wydzielonego arsenu od ilości strąconego antymonu w postaci Sb_2S_3 , z roztworu trójchlorku antymonu niezawierającego miedzi oraz z roztworu, do którego dodano 0,5 mg Cu.



Rys. 10. Zależność ilości wydzielonego arsenu od ilości straconego antymonu w postaci Sb_2S_3 .

I - roztwór nie zawierał miedzi, stęż. HCl 0,057 mol/25 ml,

II - roztwór zawierał 0,5 mg Cu, stęż. HCl 0,057 mol/25 ml.

3.2.5. Współstrącanie arsenu z osadem Sb_2S_3 z roztworów trójchlorku antymonu w rozpuszczalnikach organicznych.

Dane dyfrakcji elektronowej oraz mikrofalowe badania struktury wykazały, że $SbCl_3$ ma postać piramidy, z której jeden z wierzchołków obsadzony jest przez atom antymonu, a pozostałe trzy przez atomy chloru. W piramidzie tej kąt między wiązaniami Cl-Sb-Cl wynosi $99,5^\circ \pm 1,5^\circ$, a odległość między atomami chloru i antymonu $2,325 \pm 0,005 \text{ \AA}$ /135/. Charakter wiązań Sb-Cl jest w dużej mierze atomowy. Z tego rodzaju budową cząsteczki związane są ściśle własności fizyczne $SbCl_3$. Trójchlorek antymonu odznacza się niską temperaturą topnienia i wrzenia oraz dobrą rozpuszczalnością w wielu rozpuszczalnikach organicznych takich jak alkohole, ketony, estry, węglowodory aromatyczne i kwasy organiczne.

Celowym wydawało się zbadanie współstrącania arsenu z Sb_2S_3 z roztworów $SbCl_3$ w rozpuszczalnikach organicznych, które łatwo jest otrzymać w stanie bardzo czystym, nie zawierającym zanieczyszczeń metalicznych. Użycie takich rozpuszczalników ma duże znaczenie przy zastosowaniu współstrącania do celów analitycznych przy zagęszczaniu śladowych zawartości zanieczyszczeń.

W celu zbadania współstrącania arsenu próbowano strącać Sb_2S_3 , wysycając siarkowodorem roztwory trójchlorku antymonu w alkoholu metylowym i etylowym, benzenie, toluenie, chloroformie, czterochlorku węgla, acetonie oraz w kwasie octowym lodowatym. Łatwo tworzy się osad Sb_2S_3 tylko po wysyceniu H_2S roztworu trójchlorku antymonu w alkoholu metylowym i ety-

lowym oraz w kwasie octowym. Z tego powodu zbadano współstrącanie arsenu tylko przy zastosowaniu wymienionych trzech rozpuszczalników.

Przygotowanie rozpuszczalników i roztworów

Alkohol metylowy techniczny destylowano w aparaturze szklanej z kolumną długości 60 cm, wypełnioną kawałkami rurki szklanej. Odbierano frakcję wrzącą w temp. 65°C.

Alkohol etylowy, rektyfikat pierwszego gatunku, destylowano w tej samej aparaturze szklanej.

Kwas octowy lodowaty czysty f-my POCh również destylowano w tej samej aparaturze.

Roztwory wzorcowe arsenu sporządzano roztwarzając odpowiednie ilości AsCl_3 w rozpuszczalnikach, które stosowano do sporządzania roztworu trójchlorku antymonu.

W kolbkach miarowych poj. 25 ml sporządzano roztwory o odpowiednim stężeniu SbCl_3 i o znanej zawartości arsenu, który następnie wysycano siarkowodorem do utworzenia niewielkiej ilości Sb_2S_3 . Po dokładnym wymieszaniu zawartości kolbki osad sączono przez zważony sączek ze spieku szklanego o porowatości G4 zbierając przesącz do suchych kolbek miarowych. Osad na sączku przemywano najpierw małą objętością tego samego rozpuszczalnika, który użyto do rozpuszczenia SbCl_3 , a następnie dużą objętością alkoholu metylowego do zaniku reakcji na jon chlorkowy. Roztwór w kolbce miarowej po dopełnieniu odpowiednim rozpuszczalnikiem do kreski wysycano siarkowodorem ponownie i postępowano z utwo-

rzonym osadem tak samo jak poprzednio. Osady siarczków po wysuszeniu w temperaturze 90°C i zważeniu przenoszono do zlewek i oznaczano w nich wydzielony arsen. Z ciężaru Sb_2S_3 wyliczono ilość wydzielonego składnika podstawowego. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 33.

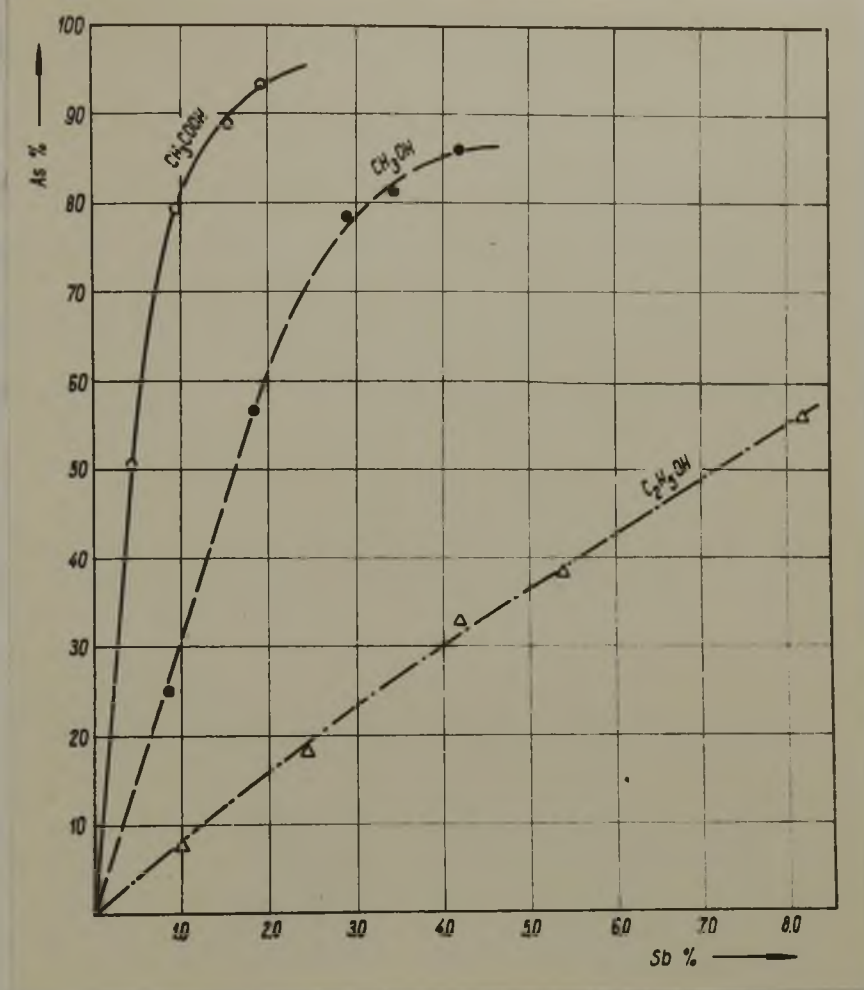
Tablica 33. Współstrącanie arsenu z roztworu trójchlorku antymonu w rozpuszczalnikach organicznych.

Stężenie trójchlorku antymonu w doświadczeniach serii I wynosiło 0,0175 mol/25 ml, a w pozostałych seriach 0,0438 mol/25 ml, zawartość arsenu we wszystkich roztworach wynosiła 0,2 mg As/1 g $SbCl_3$.

Seria pomiarów	Rozpuszczalnik	Ciężar wydzielonego Sb_2S_3 g	Wydzielono Sb łącznie %	Zawartość As w Sb_2S_3 mg	Wydzielono As łącznie %	Współczynniki podziału	
						λ	D
I	CH ₃ OH	0,0273	0,92	0,202	25,2	30,8	36,3
		0,0342	2,32	0,224	53,3	32,4	48,1
		0,0327	3,42	0,148	71,7	36,3	71,6
		0,0541	5,24	0,151	90,5	43,6	172,3
		0,0472	6,82	0,021	93,2	49,5	187,2
II	CH ₃ OH	0,0642	0,86	0,591	29,5	41,1	48,2
		0,0702	1,81	0,541	56,5	45,7	70,6
		0,0842	2,94	0,420	77,6	50,4	114,4
		0,0376	3,44	0,060	81,0	47,3	119,8
		0,0543	4,17	0,092	85,6	45,4	136,1
III	C ₂ H ₅ OH	0,0711	0,96	0,159	7,95	6,2	8,9
		0,1107	2,45	0,222	19,0	3,5	9,4
		0,1316	4,22	0,287	33,5	9,4	11,7
		0,0877	5,39	0,109	38,9	8,9	11,1
		0,1789	8,20	0,336	55,7	9,5	14,1
		0,1564	10,30	0,224	67,0	10,2	17,7
IV	CH ₃ COOH	0,0345	0,46	1,011	50,6	153,0	221,6
		0,0402	1,01	0,583	79,7	157,5	385,5
		0,0396	1,54	0,196	89,5	146,2	546,6
		0,0321	1,97	0,082	93,6	137,5	730,1

Z przedstawionych w tabelicy 33 danych wynika, że w chwili strącania osadu Sb_2S_3 największe stężenie kationów arsenawych miał roztwór trójchlorku antymonu w kwasie octowym. Wnioskować można o tym z wartości liczbowych współczynników podziału. Należy zwrócić uwagę na znaczne różnice wartości liczbowych współczynników podziału uzyskanych po wytrąceniu osadu Sb_2S_3 z roztworów $SbCl_3$ w alkoholu metylowym i etylowym. Do sporządzania roztworów używano alkoholu etylowego ok. 96 %. Na skutek tworzenia przez etanol azeotropu z wodą, skład alkoholu etylowego w czasie destylacji nie ulegał większym zmianom. Nasuwało się więc przypuszczenie, że różnice wartości liczbowych współczynników podziału nie są spowodowane tylko różnicami własności fizycznych tych rozpuszczalników, lecz przyczyną może być zmiana zawartość wody w rozpuszczalnikach użytych do sporządzania roztworów trójchlorku antymonu.

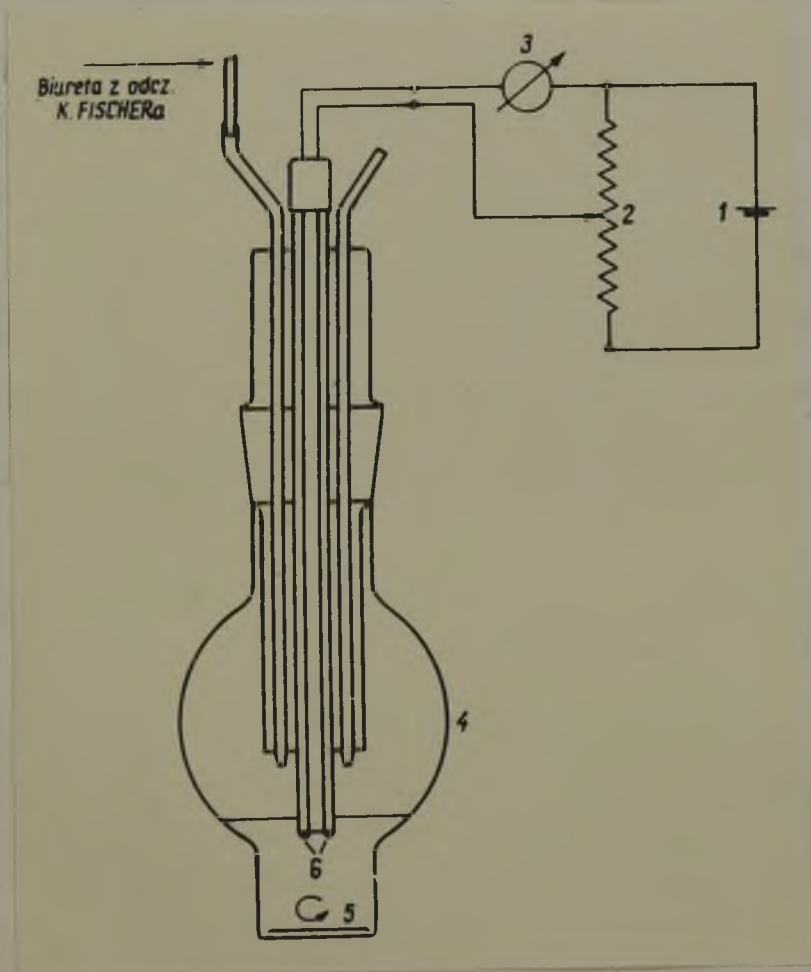
Na podstawie danych w tabelicy 33 sporządzono rysunek 11, przedstawiający zależność ilości wydzielonego arsenu od ilości wytrąconego antymonu w postaci Sb_2S_3 , z roztworu $SbCl_3$ w różnych rozpuszczalnikach organicznych.



Rys. 11. Zależność ilości wydzielonego As od ilości strąconego Sb w postaci Sb_2S_3 z roztworu $SbCl_3$ w kwasie octowym, alkoholu metylowym i etylowym.

W celu wyjaśnienia ewentualnego wpływu zawartości wody na współstrącanie arsenu postanowiono oznaczyć zawartość wody w użytych rozpuszczalnikach oraz przeprowadzić serię pomiarów z zastosowaniem rozpuszczalnika o zmiennej zawartości wody.

Ilość wody w rozpuszczalnikach organicznych oznaczono metodą F i s c h e r'a /136/ stosując odczynnik sporządzony według przepisu podanego przez S e a n a n'a /137/. Miano odczynnika nastawiano na wzorcowy roztwór wody w alkoholu metylowym i sprawdzano go przed i po każdej serii oznaczeń. Końcowy punkt miareczkowania ustalano elektrometrycznie stosując metodę "martwego punktu".



Rys. 12. Schemat układu, którym posługiwano się podczas oznaczania wody.

Rysunek 12 przedstawia naczynie oraz schemat układu, którym posługiwano się podczas oznaczeń. Do suchego naczynia /4/ wprowadzono odpowiednią objętość oznaczanego roztworu oraz 10 ml bezwodnego metanolu, tak aby elektrody platynowe /6/ były w nim zanurzone. Podczas miareczkowania roztwór mieszano mieszadłem elektromagnetycznym /5/. Przez wtopioną w naczynku /4/ rurkę szklaną wprowadzano odczynnik Fischera z biurety połączonej z rurką wężykiem igielitowym. Druga rurka oraz biureta zaopatrzone były nasadkami z żelem krzemionkowym w celu zabezpieczenia przed dostępem wilgoci z atmosfery. Do elektrod platynowych podczas miareczkowania przyłożono napięcie rzędu 10 - 15 mV z akumulatora /1/ o napięciu ok. 2 V. Napięcie regulowano opornicą /2/. Jako przyrząd wskaźnikowy służył galwanometr /3/. W punkcie końcowym wskazówka galwanometru wychylała się z pozycji zerowej i nie wracała do poprzedniego położenia. Wyniki Oznaczeń zestawiono w tabelicy 34.

Tablica 34. Wyniki oznaczeń wody w rozpuszczalnikach organicznych.

Rozpuszczalnik	Stężenie H ₂ O mol/litr
alkohol metylowy	0,04
" etylowy	2,74
kwasy octowy lodowaty	0,050

3.2.6. Wpływ zawartości wody w rozpuszczalnikach organicznych na współstrącanie arsenu.

Otrzymywanie bezwodnego alkoholu metylowego /138/.

Metanol czysty f-ny POCh suszono wstępnie przy pomocy przeprażonego siarczanu sodowego. Dalsze odwadnianie przeprowadzano przy pomocy reakcji zachodzącej między metalicznym magnezem i jodem. W tym celu do kolby okrągłodennej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną u góry rurką szklaną wypełnioną żelazem krzenionkowym, dodawano 5 g suchych wiórek magnezowych i 0,5 g jodu resublimowanego i osuszonego nad P_2O_5 , a następnie wlewano 50 ml wstępnie osuszonego nad Na_2SO_4 metanolu i ogrzewano zawartość kolby na łaźni wodnej. Po ustaniu burzliwej reakcji dodawano ponownie 0,5 g jodu ^{resztek/} i ogrzewano zawartość kolby do zaniku ^{resztek/} magnezu i jodu, po czym wlewano do kolby 900 ml wstępnie osuszonego alkoholu i gotowano go przez około 0,5 godz. pod chłodnicą zwrotną. Po wymontowaniu chłodnicy zwrotnej i zamontowaniu chłodnicy zwykłej oddestylowywano alkohol metylowy do suchego odbieralnika zabezpieczonego od dostępu wilgoci z powietrza. Pierwsze 30 ml destylatu odrzucono.

Dla wyjaśnienia wpływu zawartości wody w alkoholu metylowym na współstrącanie arsenu, wykonano serie doświadczeń z zastosowaniem roztworu trójchlorku antymonu w alkoholu metylowym bezwodnym i w metanolu o zmiennej zawartości wody. Stężenie $SbCl_3$ w tych roztworach wynosiło 0,0438 mol/25 ml a zawartość arsenu 0,2 ng/1 g $SbCl_3$. Wszystkie czynności

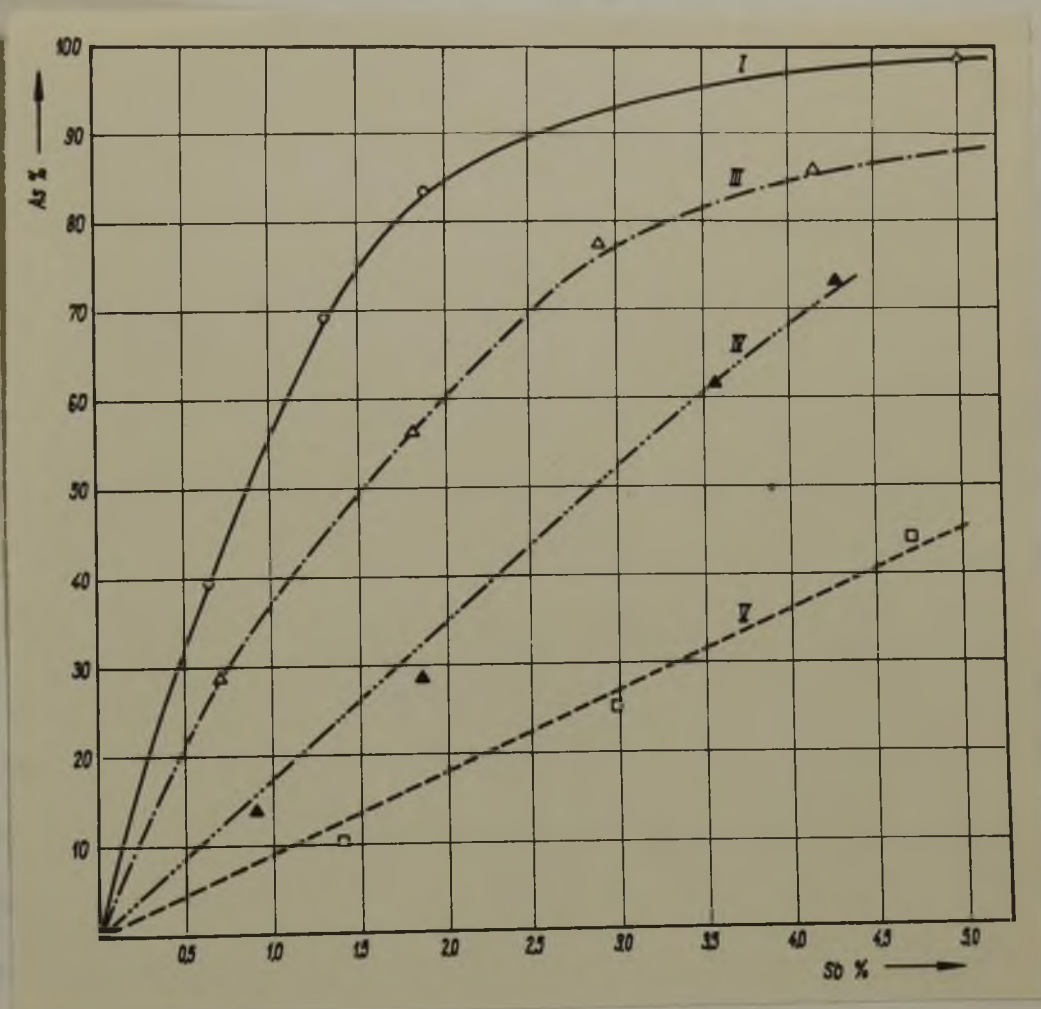
związane z otrzyrywaniem osadu nośnika oraz wyznaczaniem współczynników podziału były takie same jak w poprzednio przeprowadzonych doświadczeniach. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 35.

Tablica 35. Wpływ zawartości wody w rozpuszczalnikach organicznych na współstrącanie arsenu.

Seria pomiarów	Rozpuszczalnik	Stęż. H ₂ O w rozpuszczalniku mol/litr	Ciężar Sb ₂ S ₃ G	Wydzielono Sb	Wydzielono As	Współczynniki podziału	
				łącznie %	łącznie %	λ	D
I	CH ₃ OH	0,00	0,0474	0,64	39,5	77,9	101,3
			0,0500	1,31	69,5	90,4	171,7
			0,0410	1,86	84,2	98,7	281,2
			0,1546	4,94	99,2	95,1	2386,0
II	CH ₃ OH	0,00	0,1226	1,65	70,0	72,6	139,1
			0,1055	3,07	91,8	79,6	355,7
			0,1414	4,97	93,7	54,0	286,7
III	CH ₃ OH	0,04	0,0642	0,86	29,5	41,1	48,2
			0,0702	1,81	56,5	45,7	70,6
			0,0842	2,94	77,6	50,4	114,4
			0,0376	3,44	81,0	47,3	119,8
			0,0543	4,17	85,6	45,4	136,1
IV	CH ₃ OH	1,11	0,0662	0,91	13,7	16,0	17,3
			0,0690	1,84	28,5	18,3	21,2
			0,1290	3,57	62,0	26,6	44,0
			0,0521	4,28	72,8	29,7	59,9
V	CH ₃ OH	2,76	0,1051	1,41	10,5	7,8	8,2
			0,1165	2,98	25,3	9,7	10,6
			0,1296	4,72	44,7	12,2	16,3
			0,1295	6,47	63,7	15,1	24,3
VI	C ₂ H ₅ OH	2,74	0,0711	0,96	7,9	6,2	8,9
			0,1107	2,45	19,0	8,5	9,4
			0,1316	4,22	33,5	9,4	11,7
			0,0877	5,39	38,9	8,9	11,1
			0,1789	8,20	55,7	9,5	14,1
0,1564	10,30	67,0	10,2	17,7			

Zgodnie z przewidywaniem współstrącanie arsenu z osadem Sb_2S_3 strącanym siarkowodorem z roztworu trójchlorku antymonu w rozpuszczalnikach organicznych w dużej mierze zależy od zawartości wody w tych rozpuszczalnikach. W miarę wzrostu zawartości wody wartości liczbowe współczynników podziału maleją. Przyczynę tego zjawiska możnaby wytłumaczyć zmniejszeniem się stężenia kationów arsenawych w roztworze na skutek przesunięcia na prawo równowagi reakcji hydrolizy. Przy strącaniu coraz to większych ilości Sb_2S_3 , wzrasta w roztworze stężenie jonów wodorowych powodując wzrost zawartości kationów arsenawych, a to z kolei wzrost współstrącania arsenu. Przy takiej samej zawartości wody w alkoholach metylowym i etylowym podział arsenu między osadem Sb_2S_3 a roztworem jest w przybliżeniu ten sam.

Wpływ zawartości wody na współstrącanie arsenu przedstawia również rysunek 13, który sporządzono na podstawie danych w tabelicy 35.



Rys. 13. Zależność ilości wydzielonego arsenu od ilości strąconego antymonu w postaci Sb_2S_3 z roztworów $SbCl_3$ w metanolu o zmiennej zawartości wody.
I - 0,00 mol H_2O /litr, III - 0,04 mol H_2O /litr,
IV - 1,11 mol H_2O /litr, V - 2,76 mol H_2O /litr.

3.2.7. Współstrącanie arsenu z osadem Sb_2S_3 strącanym z homogenicznych roztworów.

Postać osadu, a w związku z tym i jego czystość w dużej mierze zależą od procesu tworzenia zarodków krystalizacyjnych wewnątrz roztworu, z którego wydzielana jest faza stała /86/. Jeśli strącanie prowadzi się w ten sposób, że zarodków krystalizacyjnych w roztworze tworzy się dużo to wtedy strącony osad ma postać drobno krystaliczną, a strącenie osadu przebiega szybko. Osad grubo krystaliczny powstaje wtedy, gdy szybkość tworzenia zarodków krystalizacyjnych jest mała. Osiąga się to strącając osad na gorąco z bardzo rozcieńżonych roztworów dodając małymi porcjami rozcieńżonego roztworu odczynnika strącającego podczas ciągłego mieszania roztworu. Podobne warunki strącenia osiąga się w metodzie tworzenia osadów z homogenicznych roztworów /86/. W tym przypadku osad powstaje równocześnie w całej objętości roztworu na skutek powolnego rozkładu /hydrolizy/ odpowiedniej substancji wprowadzonej do roztworu. Przy tym sposobie prowadzenia strącenia istnieje możliwość regulacji szybkości tworzenia zarodków dzięki czemu otrzymać można osad grubo krystaliczny, dający się łatwo sączyć i przemywać.

Osad siareczków w metodzie homogenicznego strącenia powstaje w wyniku wprowadzenia do roztworu takich substancji jak: tioacetamid, tiosiarczan sodowy, tionocznik i inne /86/. Substancje te pod wpływem działania wody rozkładają się z wydzielaniem siarkowodoru, przy czym szybkość rozkładu zależy od temperatury roztworu i stężenia jonów wodorowych.

Współstrącanie przy zastosowaniu homogenicznej metody tworzenia siarczków może przebiegać w nieco inny sposób niż w metodzie bezpośredniego strącania. Substancje, które rozkładając się wydzielają siarkowodór, tworzą bardzo często z mikroskładnikami roztworu, trudno zdysocjowane wewnątrz kompleksowe związki, które następnie wydzielają się łącznie z osadem składnika podstawowego. Osady utworzone w metodzie strącania/^{z/}homogenicznych roztworów, na skutek słabo rozwiniętej powierzchni, odznaczają się słabymi zdolnościami adsorpcyjnymi, dzięki czemu ograniczona jest ilość czynników powodujących współstrącanie. W wyniku powolnego tworzenia się osadu w całej objętości roztworu unika się lokalnych przesyceń i z tego powodu utworzony osad ma bardziej równomierny skład. Wymienione czynniki mają korzystny wpływ na wyniki badań współstrącania zanieczyszczeń z osadami siarczków.

Omówioną powyżej metodę otrzymywania osadów zastosowano do częściowego strącania trójsiarczku antymonu z roztworu trójchlorku antymonu w celu wydzielenia zawartych w tym roztworze domieszek arsenu. Osad nośnika uzyskiwano dodając do roztworu trójchlorku antymonu w alkoholu metylowym, drobno sproszkowanego tiosiarczanu sodowego. Po wsypaniu 0,5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do alkoholowego roztworu o znanym stężeniu SbCl_3 i arsenu, osad Sb_2S_3 tworzył się po około 20-tu minutach licząc od całkowitego rozpuszczenia się tiosiarczanu sodowego. Następne frakcje Sb_2S_3 uzyskiwano dodając do roztworu po 0,15 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Strącone osady siarczków sączono po 30-tu minutach /licząc od chwili wsypania $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / przez zważone uprzednio sączki szklane

o porowatości G4, przemywano alkoholem metylowym, suszono i ważono, a następnie oznaczano w nich wydzielony arsen i antymon. Uzyskane wyniki pozwoliły na wyliczenie współczynników podziału, które zestawiono w tabelicy 36.

Tablica 36. Wyniki współstrącania arsenu z osadem Sb_2S_3 uzyskanym na drodze homogenicznego strącania.

Skład roztworu wyjściowego		Ciężar wydzielonego Sb_2S_3	Zawartość As w Sb_2S_3	Wydzielono Sb łącznie	Wydzielono As łącznie	Współczynniki podziału	
Stęż. $SbCl_3$ mol/25 ml	Zawartość As mg/25ml	G	mg	%	%	C	D
		0,0767	0,360	1,03	54,5		
		0,0598	0,133	1,84	74,7	74,6	157,5
0,0438	0,660	0,0612	0,066	2,67	84,8	69,2	203,4
		0,0627	0,016	3,51	87,2	57,6	235,7
		0,0607	0,015	4,33	89,4	50,6	186,3

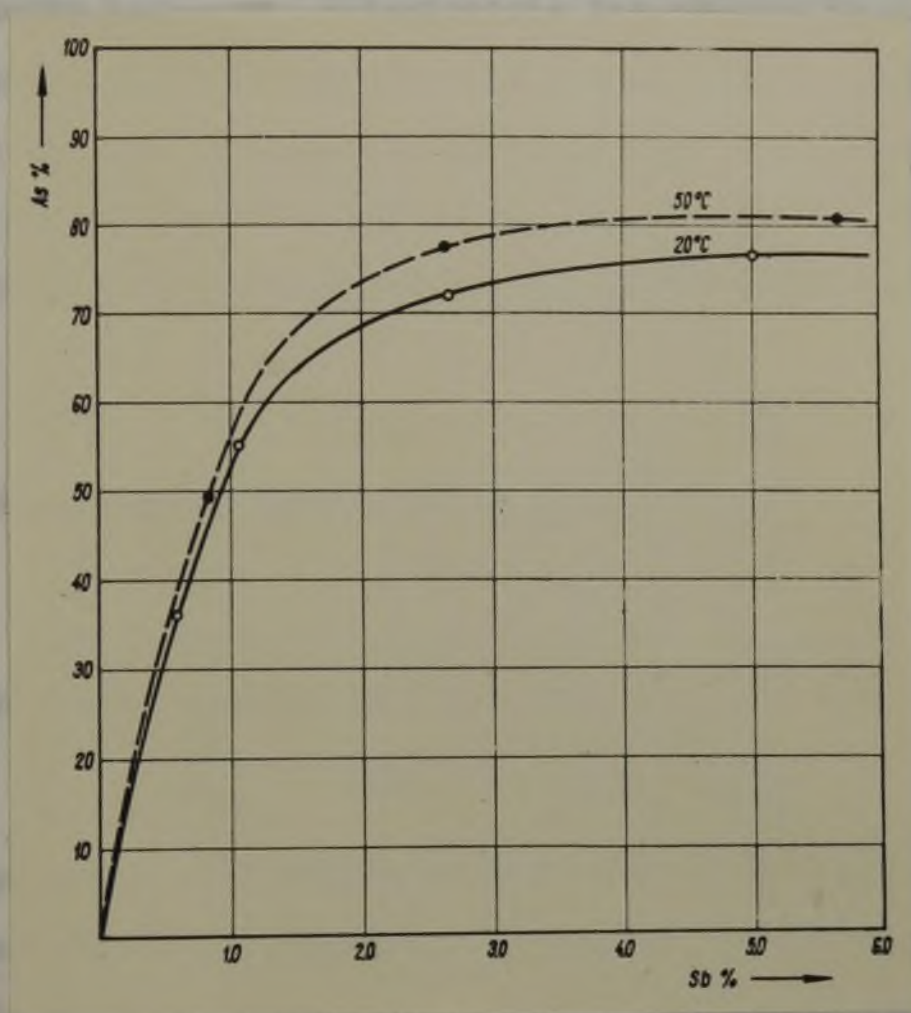
Wykonano również dwie serie pomiarów polegające na strącaniu osadów Sb_2S_3 w temperaturze $20^{\circ}C$ i w temperaturze $50^{\circ}C$ wzrastającą ilością $Na_2S_2O_3$ z roztworów trójchlorku antymonu o tym samym składzie wyjściowym. Wyniki doświadczeń zestawiono w tabelicy 37.

Tablica 37. Wpływ ilości wydzielonego Sb_2S_3 oraz temperatury roztworu na współstrącanie arsenu w metodzie strącania nośnika z homogenicznych roztworów.

Stężenie trójchlorku antymonu w roztworach wyjściowych wynosiło 0,0438 mol $SbCl_3/25$ ml, a zawartość arsenu 0,066 mg As/1 g $SbCl_3$. Do sporządzania roztworów używano metanolu zawierającego 0,04 mol $H_2O/litr$.

Seria pomiarów	Temp. roztworu °C	Wprowadzono $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ g	Ciężar Wydzielonego Sb_2S_3 g	Zawartość As w Sb_2S_3 mg	Wydzielono Sb %	Wydzielono As %	λ
I	20	0,5	0,0788	0,367	1,06	55,7	76,7
		0,8	0,1982	0,475	2,67	72,0	36,2
		1,2	0,3739	0,506	5,03	76,7	27,2
II	50	0,5	0,0608	0,326	0,82	49,3	84,4
		0,8	0,1965	0,520	2,64	78,7	57,7
		1,2	0,4176	0,534	5,62	80,9	28,9

Zależność współstrącania arsenu od temperatury roztworu przedstawia rysunek 14.



Rys. 14. Zależność usuwania arsenu od ilości wydzielonego antymonu w postaci Sb_2S_3 z roztworu o zmiennej temperaturze.

Porównując wartości liczbowe współczynników podziału uzyskanych w metodzie homogenicznego strącania osadów nośnika oraz w metodzie bezpośredniego wytrącania Sb_2S_3 siarkowodorem /tablica 35/, widać wzrost współstrącania arsenu z osadem siarczku antymonowego uzyskanym w wyniku hydrolizy $Na_2S_2O_3$ w alkoholowym roztworze trój-

chlorku antymonu. Podwyższenie temperatury roztworu, z którego wytrącany jest osad siarczku antymonowego, zwiększa wydzielanie arsenu. Kilkakrotne strącenie osadu nośnika małymi porcjami daje lepsze rezultaty usuwania arsenu niż przy jednokrotnym wydzieleniu większej ilości trójsiarczku antymonu.

3.2.8. Współstrącanie arsenu /V/ z osadem Sb_2S_3 .

Trójchlorek antymonu otrzymuje się bądź to w reakcji bezpośredniej syntezy pierwiastków, bądź też w reakcji wymiany:



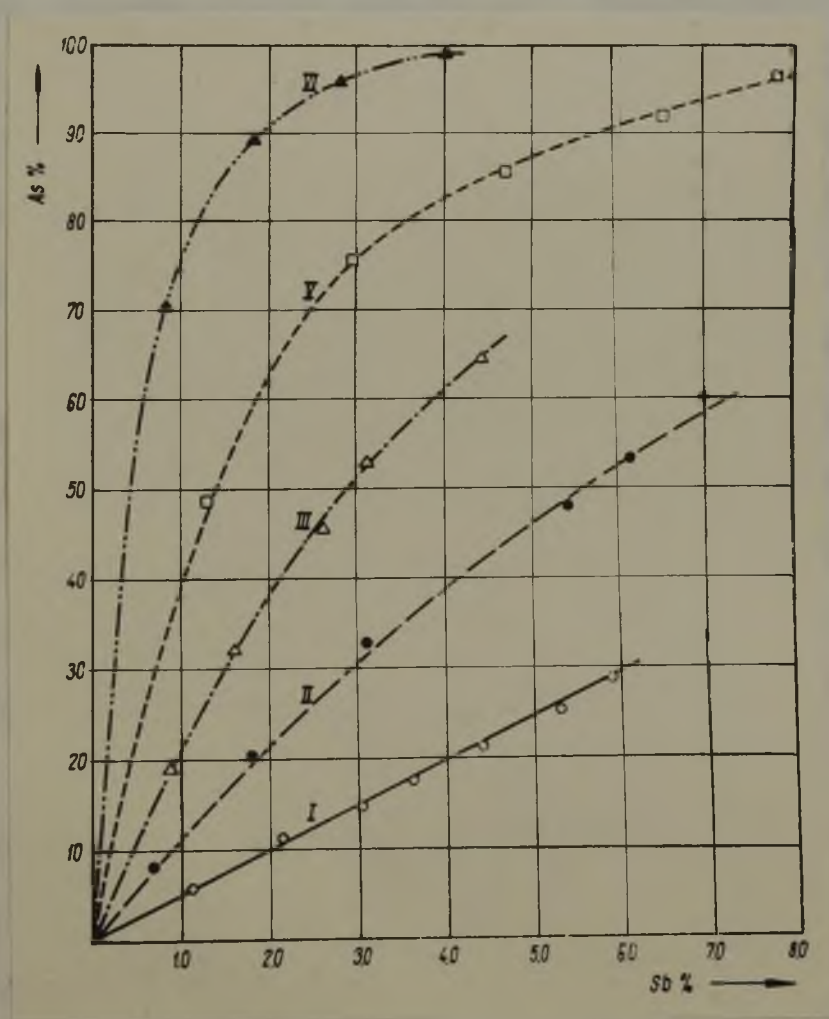
w procesie chlorowania metalicznego antymonu zawarty w nim arsen tworzy trójchlorek. Istnienie pięciochlorku arsenu jest wątpliwe. Z halogenowych połączeń arsenu na +5 stopniu utlenienia jedynie AsF_5 jest związkien trwałym /135/. Niemniej jednak postanowiono zbadać współstrącanie arsenu /V/ z osadem Sb_2S_3 . Do roztworu trójchlorku antymonu w kwasie solnym wprowadzano arsen w postaci roztworu wzorcowego sporządzonego z As_2O_5 . Badano wydzielanie się arsenu /V/ przy tych samych stężeniach $SbCl_3$ i HCl jak w przypadku arsenu /III/. Osad nośników sączono natychmiast po jego utworzeniu. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 38.

Tablica 38. Wpływ stężenia HCl na wynik współstrącania arsenu /V/
z osadem Sb_2S_3 .

Se- ria po- mia- rów	Stęż. HCl w roz- two- rze wyjśc. mol/ 25 ml	Ciężar Sb_2S_3 G	Zawar- tość As w Sb_2S_3 mg	Wydzie- lono Sb łącznie %	Wydzie- lono As łącznie %	Współczynniki podziału	
						A	D
I	0,0570	0,0845	0,116	1,14	5,80	5,28	5,35
		0,0743	0,109	2,14	11,25	5,52	5,81
		0,0661	0,067	3,02	14,60	5,15	5,48
		0,0435	0,062	3,61	17,70	5,28	5,74
		0,0576	0,069	4,38	21,15	5,31	5,86
		0,0674	0,075	5,29	24,90	5,24	5,94
		0,0432	0,074	5,87	28,60	5,56	6,43
II	0,0652	0,0488	0,152	0,66	8,44	13,4	13,9
		0,0854	0,211	1,81	20,20	12,4	13,8
		0,0962	0,224	3,10	32,60	12,5	15,6
		0,0973	0,256	5,41	47,70	11,7	16,0
		0,0534	0,109	6,13	53,07	12,0	17,3
		0,0642	0,127	6,99	60,20	12,7	20,7
III	0,0741	0,0642	0,341	0,86	18,9	24,6	26,8
		0,0544	0,234	1,59	31,9	23,8	28,9
		0,0757	0,242	2,61	45,5	22,9	31,2
		0,0376	0,138	3,12	53,1	24,0	35,2
		0,0971	0,209	4,42	64,9	23,2	40,0
IV	0,0803	0,0759	0,762	1,02	38,1	47,3	59,7
		0,0543	0,366	1,75	56,4	46,8	72,6
		0,1078	0,186	3,20	65,7	33,0	57,9
		0,0895	0,126	4,10	72,0	30,4	60,2
V	0,0803	0,0983	0,875	1,32	48,6	50,7	70,6
		0,1216	0,487	2,95	75,6	47,2	103,9
		0,1284	0,168	4,68	85,2	39,9	117,2
		0,1374	0,120	6,53	91,7	36,8	158,0
		0,0974	0,087	7,84	96,6	41,5	333,9
VI	0,0849	0,0600	1,271	0,81	70,6	152	295
		0,0734	0,329	1,79	88,9	121	439
		0,0963	0,124	2,82	95,6	109	750
		0,0897	0,051	4,03	98,6	103	1670
VII	0,1062	0,0424	1,740	0,57	96,7	593	5111
		0,0842	0,041	1,70	97,9	227	2696
		0,0637	0,004	2,56	99,2	187	4721

Zawartość arsenu w roztworach wyjściowych serii II i IV wynosiła 0,2 mg As/1 g SbCl_3 , w pozostałych seriach 1,8 mg As/1 g SbCl_3 , stężenie SbCl_3 we wszystkich roztworach wyjściowych wynosiło 0,0438 mol/25 ml.

Wpływ zawartości HCl w roztworze trójchlorku antymonu na współstrącanie arsenu /V/ przedstawia także rysunek 15, który sporządzono na podstawie danych w tablicy 38.



Rys. 15. Zależność ilości wydzielonego As /V/ od ilości strąconego Sb w postaci Sb_2S_3 z roztworu o zmiennej zawartości HCl.
I - 0,0570 mol HCl/25 ml, II - 0,0652 mol HCl/25 ml,
III - 0,0741 mol HCl/25 ml, V - 0,0803 mol HCl/25 ml,
VI - 0,0849 mol HCl/25 ml.

3.2.9. Usunięcie arsenu z roztworu trójchlorku antymonu w kwasie solnym przy pomocy warstwy stałego trójsiarczku antymonu

W dotychczasowych doświadczeniach wydzielano arsen z roztworu trójchlorku antymonu metodą łącznego strącenia z Sb_2S_3 tworzącym się w wyniku wysycenia roztworu gazowym siarkowodorem. Postanowiono również zbadać czy zachodzi wymiana jonowa między jonami As^{3+} znajdującymi się w roztworze trójchlorku antymonu, a jonami Sb^{3+} w trójsiarczku antymonu otrzymanym wcześniej. Tego rodzaju zastosowanie trójsiarczku antymonu znacznie ułatwiłoby techniczne przeprowadzenie procesu oczyszczania roztworu trójchlorku antymonu.

Próby z zastosowaniem stałego trójsiarczku antymonu przeprowadzono w następujący sposób: do rury szklanej długości 30 cm i o średnicy wewnętrznej $\phi = 1$ cm z wtopioną płytką ze spieku szklanego, wsypano 3,2 g Sb_2S_3 . Grubość warstwy Sb_2S_3 wynosiła 6,5 cm. Rurę szklaną z siarczkiem antymonawym umieszczono w korku gumowym naczynia próżniowego, po czym wlewano do niej roztwór SbCl_3 w kwasie solnym zawierającym określone ilości arsenu. Przesącz zbierano do suchego cylindra miarowego. Szybkość przepływu roztworu SbCl_3 przez warstwę Sb_2S_3 regulowano zmianą ciśnienia w naczyniu próżniowym. W zebranych roztworze trójchlorku antymonu oznaczano zawartość arsenu oraz stężenie SbCl_3 . Opierając się na wynikach poprzednio przeprowadzonych doświadczeń, w których stwierdzono wyraźną zależność wydzielania arsenu od kwasowości roztworu trójchlorku antymonu, postanowiono również zbadać wpływ stężenia HCl w tej metodzie usuwania arsenu.

W tym celu roztwory trójchlorku antymonu o różnym stężeniu HCl i zawierające określone ilości arsenu przepuszczano ze stałą prędkością wynoszącą 2,3 ml/min. przez warstwę siarczku antymonowego uprzednio przemytego 3 n HCl oraz alkoholem metylowym. Przesącz zbierano w suchych cylindrach miarowych i oznaczano w nim zawartość arsenu i $SbCl_3$. Skuteczność usuwania arsenu powyższą metodą określono przy pomocy tak zwanego współczynnika oczyszczania - K, który równy jest stosunkowi zawartości arsenu w trójchlorku antymonu przed oczyszczeniem i po oczyszczeniu. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawiono w tablicy 39.

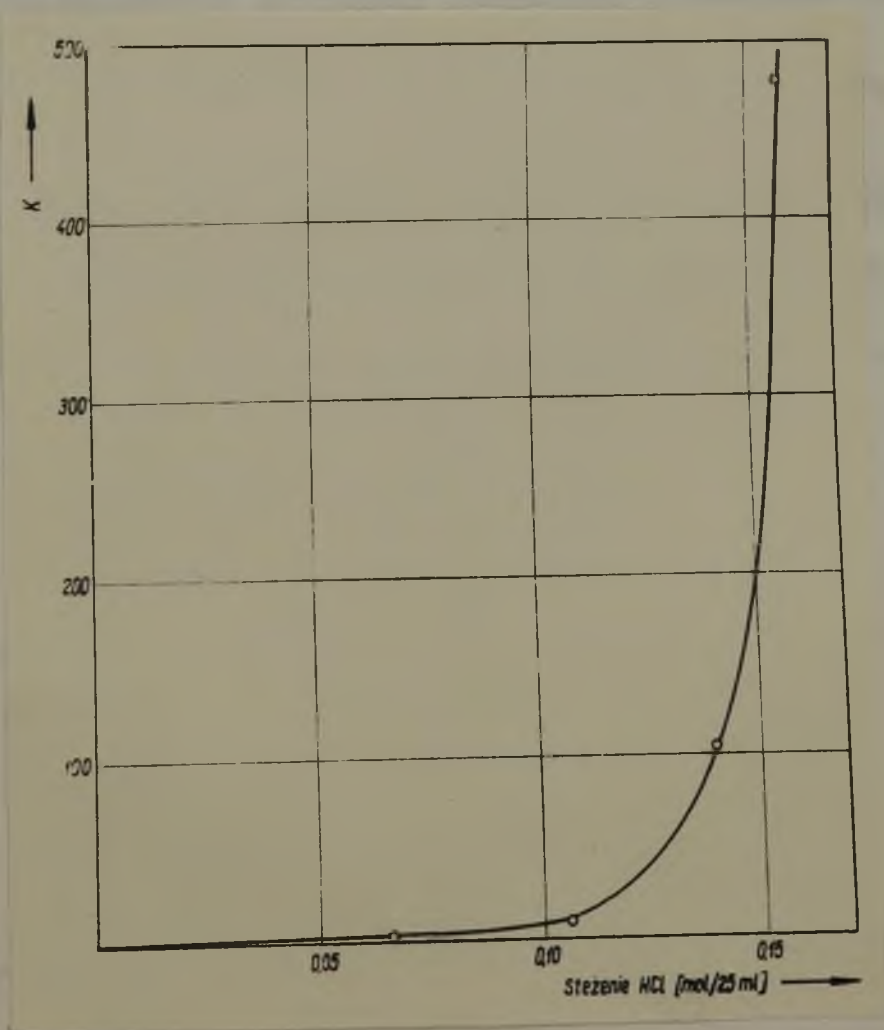
Tablica 39. Wpływ stężenia HCl na wydzielenie arsenu z roztworu trójchlorku antymonu przepuszczonym przez warstwę trójsiarczku antymonu.

Stężenie $SbCl_3$ w roztworze wyjściowym mol/25 ml	Stężenie HCl w roztworze wyjściowym mol/25 ml	Zawartość As w roztworze wyjściowym w przeliczeniu na $SbCl_3$ %	Zawartość As w przeliczeniu na $SbCl_3$ po jednokrotnym przesączeniu przez warstwę Sb_2S_3 %	K
0,0438	0,0660	0,01	0,0043	2,32
0,0438	0,1062	0,01	0,0013	7,69
0,0438	0,1396	0,01	0,000095	105,26
0,0438	0,1575	0,01	0,000021	476,18

Zgodnie z przewidywaniem w miarę wzrostu stężenia HCl w roztworze wyjściowym, zmniejszała się równocześnie zawartość arsenu

w roztworze uzyskanym po przepuszczeniu przez warstwę Sb_2S_3 . Znaczne zaniejszenie zawartości arsenu uzyskuje się przy zastosowaniu roztworu, w którym stężenie HCl wynosi 0,14 mol/25 ml. Większe stężenie HCl jest niekorzystne z powodu znacznego rozpuszczania się siarczku antymonowego w silnie kwaśnych roztworach.

Wpływ zawartości HCl w roztworze wyjściowym na zmiany zawartości arsenu po przesączeniu roztworu trójchlorku antymonu przez warstwę Sb_2S_3 przedstawia rysunek 16.



Rys. 16. Zależność współczynnika oczyszczania - K, od stężenia HCl w roztworze wyjściowym.

Celowym okazało się również sprawdzenie w jaki sposób zmienia się zawartość arsenu po kilkakrotnym przesączeniu tego roztworu przez warstwę Sb_2S_3 . Doświadczenia przeprowadzono z zastosowaniem roztworu o składzie: 0,0438 mol $SbCl_3$ /25 ml i 0,0660 mol HCl /25 ml. Po każdorazowym przesączeniu roztworu siarczek antymonawy w rurze szklanej przepłukiwano najpierw 3 n HCl , a następnie dużą objętością alkoholu metylowego, po czym suszono Sb_2S_3 strumieniem powietrza. W roztworze trójchlorku antymonu uzyskanym po przesączeniu przez warstwę trójsiarczku antymonu oznaczano zawartość arsenu i $SbCl_3$. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 40.

Tablica 40. Zmiany zawartości arsenu w roztworze $SbCl_3$ po kilkakrotnym przesączeniu przez warstwę Sb_2S_3 .

Numer kolejny sączenia	Zawartość As w przeliczeniu na $SbCl_3$ przed sączeniem %	Zawartość As w przeliczeniu na $SbCl_3$ po sączeniu %	K
1	0,01	0,0039	2,56
2	0,0039	0,00192	1,51
3	0,00192	0,00097	1,98
4	0,00097	0,00077	1,27

W miarę wydzielenia się na siarczku antymonawym coraz to większych ilości arsenu skuteczność oczyszczania roztworu $SbCl_3$ tą metodą malała. Stwierdzono, że po osadzeniu się około 4 mg

As/1 g Sb_2S_3 , współczynnik oczyszczania K zmniejszał się blisko dwukrotnie. Z tego powodu co pewien czas należało zmieniać siarczek antymonawy w rurze szklanej.

3.3. Współstrącanie miedzi z osadem trójsiarczku antymonu

W trójchlorku antymonu "czystym" zawartość miedzi nie przekracza $1 \cdot 10^{-4}\%$. Łatwiej jest jednak śledzić proces współstrącania przy większych zawartościach mikroskładnika w badanym roztworze. Z tego powodu w badaniach współstrącania miedzi stosowano roztwory trójchlorku antymonu o zawartościach $5 \cdot 10^{-3}\%$ Cu w przeliczeniu na bezwodny $SbCl_3$. Doświadczenia przeprowadzano podobnie jak w przypadku współstrącania arsenu. Roztwór $SbCl_3$ w kwasie solnym o różnym stężeniu HCl zawierający znane ilości Cu wysycano siarkowodorem. Utworzony osad siarczku antymonawego sączono przez zważony uprzednio sączek ze spieku szklanego, który następnie przemywano alkoholem metylowym do zaniku reakcji na jon Cl^- , suszono w temperaturze $90^\circ C$, ważono i oznaczano w nim podaną poprzednio metodą zawartość miedzi. Z ciężaru strąconego siarczku wyliczano ilość wydzielonego z roztworu antymonu. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawiono w tabelicy 41.

Tablica 41. Wyniki współstrącania miedzi z osadem Sb_2S_3

Seria po- mia- rów	Stęż.HCl	Ciężar Sb_2S_3	Zawartość Cu w Sb_2S_3	Wydzielono Sb łącznie	Wydzielono Cu łącznie	ℓ
	mol/25ml	G	mg	%	%	
I	0,0570	0,1118	0,451	1,50	90,3	179,0
		0,1393	0,035	3,38	97,2	104,2
		0,1431	0,008	5,30	98,8	82,3
		0,2007	0,005	8,00	99,8	73,4
II	0,0803	0,0516	0,476	0,69	95,2	425,4
		0,0700	0,018	1,63	98,8	270,5
		0,0806	0,004	2,72	99,6	201,5
III	0,1396	0,0542	0,479	0,73	95,8	430,2
		0,0702	0,016	1,67	99,0	273,9
		0,0403	0,004	2,22	99,8	278,2

Z przedstawionych danych wynika, że współstrącanie miedzi z osadem Sb_2S_3 praktycznie nie zależy od zmian stężenia HCl w roztworze trójchlorku antymonu. Nieco niższe wartości liczbowe współczynników podziału I-szej serii pomiarów spowodowane są strąceniem zbyt dużej ilości osadu nośnika. Trzykrotne strącenie siarczku antymonowego, przy łącznym wydzieleniu antymonu około 3% powoduje ilościowe wydzielenie zawartej w badanym roztworze miedzi.

Badano również współstrącanie mniejszych zawartości miedzi. W tym przypadku strącano tylko jeden raz osad Sb_2S_3 i oznaczano w nim wydzieloną miedź. Ponieważ w roztworze wyjściowym stwierdzono śladowe domieszki miedzi, wykonano również doświadczenia,

w których najpierw strącano niewielką ilość osadu siarczku antymonowego, a następnie do przesączu dodawano określoną ilość miedzi i strącano osad Sb_2S_3 ponownie, oznaczając w nim wydzieloną miedź /tablica 42. seria II/. Osad nośnika otrzymywano metodą bezpośredniego strącania Sb_2S_3 gazowym siarkowodorem. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawiono w tabelicy 42.

Tablica 42. Wyniki współstrącania śladowych ilości miedzi z osadem Sb_2S_3 , roztwór wyjściowy zawierał 0,0438 mol $SbCl_3$ /25 ml i 0,1396 mol HCl /25 ml.

Seria ponia- rów	Dodano Cu	Zawartość Cu w przeli- czeniu na $SbCl_3$	Ciężar Sb_2S_3	Oznaczono Cu
	μg	%	g	μg
I	1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0800	1,13
	1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0490	1,10
	1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0636	1,15
	0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0727	0,64
	0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,1010	0,67
	0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0810	0,63
II	1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0649	0,97
	1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0703	0,95
	1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,0805	1,05
	0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0940	0,49
	0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,1070	0,54
	0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0720	0,48

Przeprowadzono również próby ze strącaniem nośnika z homogenicznych roztworów. Osad siarczku antymonowego uzyskiwano dodając do roztworu trójchlorku antymonu w metanolu, tiosiarczanu sodowego. Uzyskane wyniki zestawiono w tabelicy 43.

Tablica 43. Wyniki współstrącania miedzi z osadem Sb_2S_3 uzyskanym na drodze homogenicznego strącania. Stężenie $SbCl_3$ i HCl w roztworze wyjściowym wynosiło odpowiednio 0,0438 mol/25 ml i 0,1396 mol/25 ml.

Dodano Cu μg	Zawartość Cu w przeliczeniu na $SbCl_3$ %	Wprowadzono $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ g	Ciężar Sb_2S_3 g	Oznaczono Cu μg
1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,0707	1,25
1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,5	0,0712	1,19
1,00	$1 \cdot 10^{-5}$	0,8	0,1970	1,29
0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,0690	0,70
0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,5	0,0714	0,69
0,50	$5 \cdot 10^{-6}$	0,8	0,1943	0,71

Nieco wyższe wyniki oznaczenia miedzi przy zastosowaniu $Na_2S_2O_3$ do strącania nośnika spowodowane są prawdopodobnie zanieczyszczeniem miedzią tiosiarczanu sodowego.

3.4. Współstrącanie srebra z osadem trójsiarczku antymonu

W technicznych preparatach metalicznego antymonu oraz trójchlorku antymonu stwierdzono śladowe zawartości srebra

rzędu 10^{-4} %. Dla ułatwienia śledzenia procesu współstrącania stosowano w badaniach roztwory wyjściowe zawierające 10^{-3} % Ag w przeliczeniu na bezwodny $SbCl_3$.

Doświadczenia przeprowadzono w podobny sposób jak w przypadku wydzielania arsenu i miedzi. Z syntetycznych roztworów o znanej zawartości $SbCl_3$, HCl i Ag strącano Sb_2S_3 gazowym siarkowodorem. Osad siarczku antymonowego sączono przez sączek ze spieku szklanego, przemywano go metanolem, suszono, ważono, a następnie oznaczano w nim podaną poprzednio metodą srebro. Przesącz wysycano ponownie H_2S i otrzymywano Sb_2S_3 , z którym postępowano analogicznie jak poprzednio. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń zestawiono w tablicy 44.

Tablica 44. Wyniki współstrącania srebra z osadem Sb_2S_3 . Stężenie $SbCl_3$ i HCl w roztworze wyjściowym wynosiło 0,0438 mol/25 ml i 0,1396 mol/25 ml, zawartość srebra 10 μg /1 g $SbCl_3$.

Numer kolejny nośnika	Ciężar Sb_2S_3 G	Oznaczono Ag μg	Wydzielono Sb łącznie %	Wydzielono Ag łącznie %
1	0,0872	78,9	1,17	78,9
2	0,1496	15,6	3,19	94,5
3	0,0954	nie stwierdz.	4,47	-
4	0,1654	" "	6,69	-

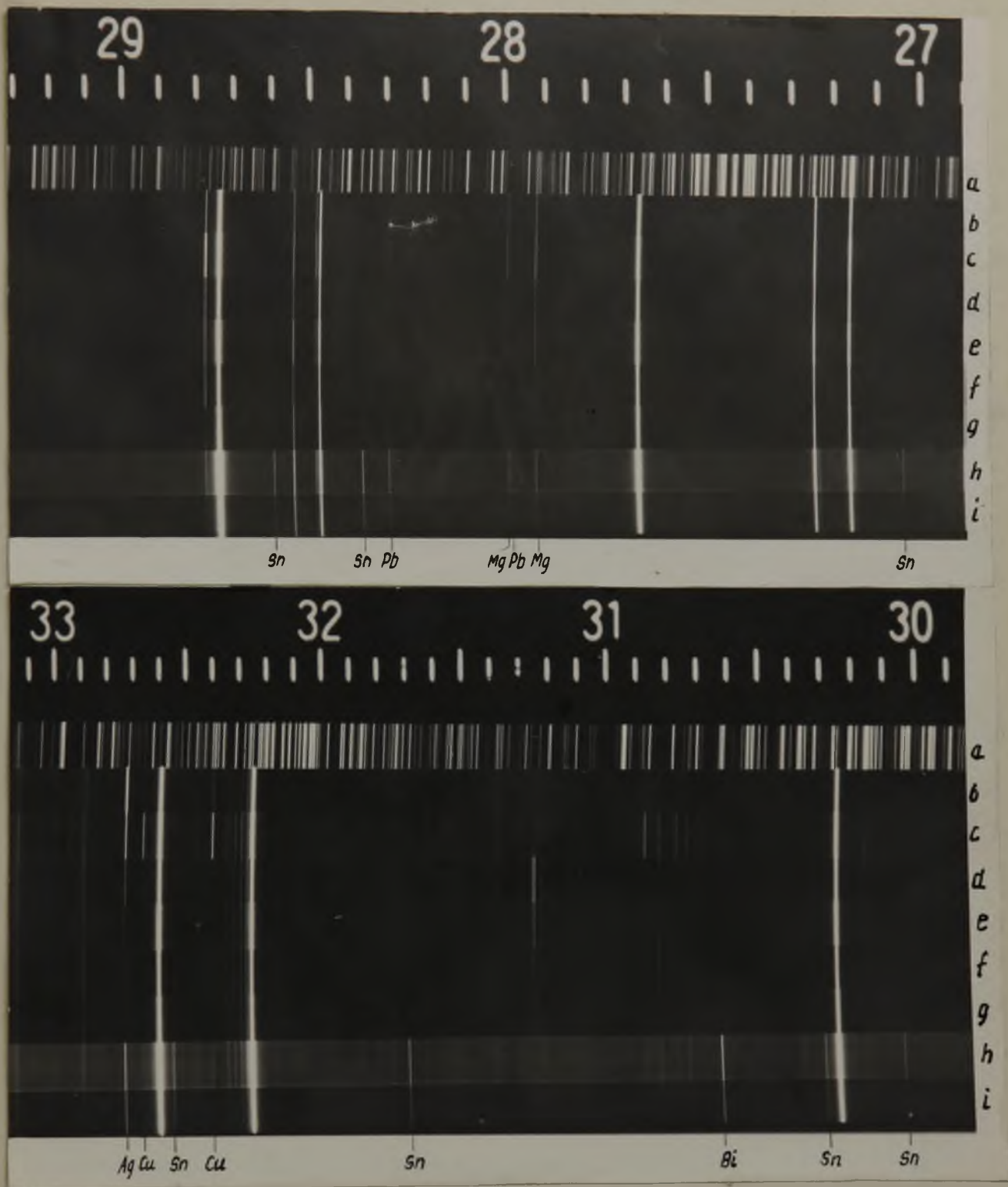
3.5. Współstracanie bizmutu, cyny, ołowiu i rtęci z osadem Sb_2S_3

Z roztworu trójchlorku antymonu zawierającego: 0,0458 mol $SbCl_3$ i 0,1396 mol $HCl/25$ ml oraz po 0,1 mg bizmutu, cyny, ołowiu i rtęci w przeliczeniu na 1 g $SbCl_3$, strącano osad siarczku antymonowego w warunkach analogicznych jak w poprzednich doświadczeniach. Osady nośników badano metodą spektrograficzną. Widmo badanych próbek uzyskiwano w następujących warunkach:

Szerokość szczeliny	0,010 mm
Czas ekspozycji	45 sek.
Źródło wzbudzenia	aktywizowany łuk prądu zmiennego
Natężenie prądu	5,8 A
Płyty fotograficzne	Blau Rapid, Agfa Wolfen
Elektrody węglowe	F-my POCh

Na tej samej kliszy sfotografowane widmo próbek wzorcowych otrzymanych w następujących warunkach: Do 1 gramowych odważek spektralnie czystego Sb_2S_3 dodano odpowiednią objętość roztworów wzorcowych Bi, Sn, Pb, Hg tak aby zawartość każdego z metali wynosiła 10^{-2} i 10^{-3} %. Po wysuszeniu, próbki roztarto w moździerzku agatowym w celu ujednorodnienia.

W widmie wszystkich nośników stwierdzić można bardzo słabo widoczną linię Pb 2833,07 Å. Dobrze widoczne linie spektralne rtęci widoczne są tylko w widmie pierwszego nośnika. Linii spektralnych pozostałych pierwiastków nie stwierdzono w żadnym osadzie Sb_2S_3 . Zdjęcia fragmentów widm nośników oraz próbek wzorcowych przedstawia rysunek 17.



Rys. 17. Fragmenty zdjęć spektrogramów: a/ elektrod żelaznych, b - g/ osadów Sb_2S_3 strąconych z roztworu zawierającego jony Bi, Sn, Pb i Hg w ilości 0,01 mg/1 g $SbCl_3$, h/ próbki wzorcowej zawierającej 10^{-2} % wymienionych jonów, i/ próbki wzorcowej zawierającej 10^{-3} % wymienionych jonów.

W n i o s k i

Przeprowadzenie badań nad możliwością wykorzystania współstrącania do usuwania niektórych zanieczyszczeń z roztworu trójchlorku antymonu wymagało opracowania szeregu metod oznaczania śladowych ilości zanieczyszczeń w preparatach antymonowych.

Zastosowanie mieszaniny $\text{HCl} + \text{Br}_2$ do roztwarzania metalicznego antymonu znacznie ułatwiło i skróciło czas przygotowania roztworu do oznaczania śladowych ilości arsenu i miedzi.

W przypadku destylacyjnego oddzielania arsenu od antymonu, roztworzenie badanej próbki w mieszaninie $\text{HCl} + \text{Br}_2$ podwyższyło również selektywność wydzielenia arsenu. Użycie tej mieszaniny pozwala ponadto na łatwe usunięcie antymonu jako składnika podstawowego. Ma to duże znaczenie przy oznaczaniu śladowych ilości zanieczyszczeń tworzących trudno lotne halogenki. Zanieczyszczenia te można oznaczać metodami spektrofotometrycznymi i spektrograficznymi w pozostałości po destylacji składnika podstawowego.

Wykorzystanie elektrolizy, jako wstępnej operacji wydzielenia i zagęszczania zanieczyszczeń na elektrodach węglowych przy ich spektrograficznym oznaczaniu, znacznie podwyższyło czułość metody oznaczania. Elektrolityczne wydzielenie metali z roztworów może być również wykorzystywane przy spektrograficznym oznaczaniu zanieczyszczeń w metalach tworzących łatwo lotne halogenki, metalami tymi mogą być na przykład: arsen, cyna, german i inne.

W wyniku przeprowadzonych badań ustalono optymalne warunki usuwania niektórych zanieczyszczeń trójchlorku antymonu me-

tołą łącznego strącania z osadem trójsiarczku antymonu.

Współstrącanie arsenu w dużym stopniu zależy od stężenia HCl w roztworze trójchlorku antymonu. Przy zawartości 4,24 mol HCl/litr, strącenie około 0,2 % antymonu w postaci siarczku powoduje wydzielenie ponad 98 % zawartego w oczyszczanym roztworze arsenu.

W przypadku strącania osadu nośnika z roztworu $SbCl_3$ w rozpuszczalnikach organicznych takich jak: metanol, etanol i kwas octowy, wydzielenie arsenu zależy od zawartości wody w tych roztworach, zmniejsza się przy wzroście zawartości wody. Przyczyną tego zjawiska jest niekorzystne, dla współstrącania arsenu, przesunięcie stanu równowagi reakcji hydrolizy $AsCl_3$.

Metodą współstrącania można skutecznie usuwać z trójchlorku antymonu zanieczyszczenia miedzi i srebra. Nie stwierdzono wpływu stężenia HCl na wynik współstrącania tych jonów z osadem Sb_2S_3 . Przy optymalnym stężeniu jonów wodorowych dla wydzielania arsenu, strącenie około 1 % antymonu w postaci Sb_2S_3 powoduje wydzielenie ponad 95 % Cu i ok. 78 % Ag.

Ilościowy prawie przebieg procesu współstrącania arsenu, miedzi i srebra z osadem Sb_2S_3 pozwala na wykorzystanie tej metody do celów analitycznych jako metody zagęszczania śladowych zawartości tych metali z większych odważek trójchlorku antymonu. Istnieje również możliwość wykorzystania tej metody zagęszczania zanieczyszczeń w przypadku oznaczania mikrośladowych zawartości miedzi, arsenu i srebra w metalicznym antymonie. Po rozтворzeniu badanej próbki /10 - 50 g/ w mieszaninie HCl + Br_2 i zredukowaniu nadmiaru bromu chlorowodorkiem hydroksylaminy,

strąca się niewielką ilość /1 - 3 % Sb/ siarczku antymonowego, w którym zawarte są wymienione wyżej zanieczyszczenia. Osad nośnika można badać metodami spektrograficznymi lub spektrofotometrycznymi.

Zanieczyszczenia trójchlorku antymonu wydzielane są również podczas przepuszczania roztworu trójchlorku antymonu w kwasie solnym przez warstwę Sb_2S_3 umieszczonego w rurze szklanej. Jednokrotne przesączenie tego roztworu przez warstwę siarczku o grubości 6,5 cm z szybkością 2,3 ml/min. powoduje około stekrotne zmniejszenie zawartości arsenu. Skuteczność usuwania arsenu powyższą metodą zależy również od stężenia HCl w oczyszczanym roztworze.

Jednym z warunków skutecznego wydzielenia mikroskładników roztworu metodą współstrącania jest różnica wartości liczbowych iloczynów rozpuszczalności względnie wyliczonych na ich podstawie molowych rozpuszczalności związków makroskładnika i mikroskładnika z tym samym jonem strącającym. Warunek ten jest słuszny w przypadku wydzielenia śladowych ilości kationów z osadami nośników strącanych z rozcieńczonych wodnych roztworów. W przypadku strącania nośników z roztworów o dużej zawartości różnych jonów, przewidywania przebiegu procesu współstrącania czynione tylko w oparciu o różnice wartości liczbowych iloczynów rozpuszczalności, związków makroskładnika i mikroskładnika, mogą doprowadzić do błędnych wyników, gdyż rozpuszczalność osadów w różnym stopniu zależy od zawartości w roztworze jonów wodorowych oraz anionów mogących tworzyć kompleksowe związki z wydzielanymi mikroskładnikami. Dla wytłumaczenia niewydzielenia się

jonów cyny, bizmutu i ołowiu z osadem Sb_2S_3 samo porównanie molowych rozpuszczalności siarczków jest niewystarczające, gdyż wszystkie te kationy tworzą siarczki trudniej rozpuszczalne niż siarczek antymonawy. W tym przypadku decydująco wpływa na proces współstrącania reakcja tworzenia trudno zdysocjowanych związków kompleksowych tych metali z jonami chlorkowymi. Jony miedzi, rtęci i srebra wprawdzie także tworzą kompleksowe chlorki mimo to skutecznie usuwane są z roztworu trójchlorku antymonu metodą łącznego strącania z osadem Sb_2S_3 . Być może przyczyną takiego zachowania się tych jonów jest zarówno niska rozpuszczalność siarczków, jak również mniejsza trwałość kompleksów chlorkowych.

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, iż metoda częściowego strącania antymonu w postaci Sb_2S_3 , ze względu na dużą skuteczność oraz prostotę w wykonaniu, jest bardzo przydatnym uzupełnieniem procesu oczyszczania trójchlorku antymonu.

W przypadku otrzymywania metalicznego antymonu metodą elektrolityczną, korzystnie jest najpierw przepuszczać roztwór technicznego trójchlorku antymonu w kwasie solnym przez warstwę Sb_2S_3 umieszczonego w rurze szklanej, następnie wydzielać krystaliczny osad produktów hydrolizy dużą ilością wody, a po roztworzeniu tego osadu w kwasie solnym, otrzymywać $SbCl_3$ metodą destylacyjną. Metodę współstrącania należy stosować dla wydzielenia zanieczyszczeń z roztworu trójchlorku antymonu sporządzonego z uprzednio oczyszczonego $SbCl_3$, bezpośrednio przed elektrolitycznym wydzieleniem antymonu.

Ponieważ wydzielanie srebra i miedzi metodą współstrącania praktycznie nie zależy od stężenia HCl w roztworze trójchlorku antymonu, wobec tego oczyszczanie roztworu powyższą metodą należy prowadzić w warunkach optymalnych dla wydzielania arsenu, to jest przy zawartości 4,5 mola HCl/litr i 1,6 mola $SbCl_3$ /litr. Metodą współstrącania usuwane są głównie zanieczyszczenia wprowadzone wraz z użytym do rozpuszczenia $SbCl_3$ kwasem solnym.

1. ...
2. ...
3. ...
4. ...
5. ...
6. ...
7. ...
8. ...
9. ...
10. ...
11. ...
12. ...
13. ...
14. ...
15. ...
16. ...
17. ...
18. ...
19. ...
20. ...

L I T E R A T U R A

1. Tanenbaum M., Goss A.J., Pfann W.G., J. Metals, 6, 762 /1954/
2. Hughes R.C., Electrochem. Soc., 101, 267 /1954/
3. Metody połączenia Czystych Metali, pod redakcją: Jemieljanowa W.S., Jewstjuchina A.I., Moskwa 1957.
4. Angetow I.I., Piewcow G.A., Szwarz M.M., Wieszczestwa Wysokiej Czystoty i Reaktywy, 23, 31 /1959/
5. Pietrow D.A., Butow W.A., Giljadowa N.G., Z. Nieorg. Chim., 4, 9, 1970 /1959/
6. Morozow M.G., Kea - Lyan Tin, Chem. Abstr., 6955e /1959/
7. Goryniłowa N.A., Radinowa L.W., Sokołowa W.J., Sokołow E.W., Z. prikl. Chim., 33, 2180 /1960/
8. Wolff G.A., Chem. Abstr., 19434h /1960/
9. Gebauhr W., Spang A., Angew. Chem., 72, 345 /1960/
10. Duclos P., Chem. Abstr., 9132g /1961/
11. Iwlewa W.S., Chem. Abstr., 1348h /1961/
12. Kunze J., Z. Chem., 1, 275 /1961/
13. Deml F., Gaislova V., Collection Czechoslov. Che. Commun., 22, 2213 /1960/
14. Asper C., Chem. Abstr., 14699a /1962/
15. Bean R., Chem. Abstr., 318e /1963/
16. Nowosjelow A.W., Z. nieorg. Chim., 7, 5, 960 /1962/
17. Ensslin F.Z., Erzbergbau Metallhüttenwessn., 15, 8, 419 /1962/
18. Wickers E., Anal. Chem., 33, 4, 23A /1961/
19. Metody Opredelenija i Analiza Riedkich Elementow, Izd. Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1961.

20. Kaczestwo Materiałow dlja Poluprowodnikowej Tiechniki, Trudy Kollokwiuma za 1957 - 1958 r. pod obszczej redakcjej Ormonta B., Moskwa 1959
21. Minczewski J., Acta Chim. Hung., 39, 123 /1962/
22. Gorstein G.I., Danielowa G.T., Rif E.A., Ž. prikl. Chim., 33, 2180 /1960/
23. Norwitz G., Cohen J., Evertt M.E., Anal. Chem., 32, 1132 /1960/
24. Sendell E.B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, New York 1959
25. Pohl H., Z. anal. Che., 134, 177 /1951/
26. Plaum H., Metallurgia 15, 999 /1961/
27. Fisher W., Harre W., Angew Chem., 66, 165 /1954/
28. Angermann W., Bastius H., Reinststoffe Wissenschaft u. Technik, Berlin 1963
29. Skorko - Trybułowa Z., Chwastowska J., Chem. Anal., 6, 859 /1963/
30. Kristaljewa L.B., Kristaljew P.W., R.Ž.Chim., 29151 /1964/
31. Beard H.C., Iyerly L.A., Anal. Chem., 33, 1781 /1961/
32. Lounamaa K., Z. Anal. Chem., 146, 422 /1955/
33. Luke C.L., Cambell M.E., Anal. Chem., 25, 1589 /1953/
34. Lurie J.J., Minienko A.W., Zaw. Łab., 7, 785 /1957/
35. Nazarenko W.A., Fliantikowa G.W., Lebiediewa N.W., Zaw. Łab., 8, 891 /1957/
36. Grabińska K., Kowalczyk M., Zesz. Nauk. Pol. Śl., Chemia 35, 63 /1961/
37. Babko A.K., Pilipienko A.T., Analiza Kolorymetryczna, PWT, Warszawa 1955

38. Finkelstejn D.N., Krjuczukowa G.N., *Ž. Anal. Chim.*, 12, 196 /1957/
39. Butenko G.A., Korz W.P., Radionowa E.M., *Ž. Anal. Chim.* 16, 692 /1961/
40. Kowalczyk M., Ogiółda K., Pukas T., *Rudy i Metale Nieżelazne*, 4, 118 /1961/
41. *Gmelins Handbuch*, t. 53, 142 /1935/
42. Milton R.F., *Analyst* 76, 431 /1951/
43. Kowalczyk M., *Chem. Anal.*, 4, 629 /1959/
44. Świętosławska J., *Spektrofotometria Absorpcyjna*, PWT, Warszawa 1962
45. Thorn G.D., Ludwig R.A., *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier Monographs, New York 1962
46. Gorczyńska K., Ciecierska D., Walędziak H., *Chem. Anal.*, 1, 52 /1957/
47. Czujko W., *Szczekankacewa*, *Zaw. Zab.*, 16, 1309 /1950/
48. Bode H., *Z. Anal. Chem.*, 142, 414 /1954/
49. Jean M., *Anal. Chim. Acta*, 1, 79 /1954/
50. Clucley H.J., *Analyst*, 79, 561 /1954/
51. Pohl H., *Anal. Chim. Acta*, 12, 54 /1955/
52. Jenkins E.N., *Analyst*, 79, 109 /1954/
53. Šedivec V., Vašak V., *Chem. Listy*, 44, 103 /1950/
54. Picotti M., Baldassi G., *Mikrochemie* 30, 70 /1942/
55. Claassen A., Bastings L., *Z. Anal. Chem.*, 153, 30 /1956/
56. Knizek M., Provasnik J., *Chem. Listy*, 55, 79 /1961/
57. Bode H., *Z. anal. Chem.*, 144, 165 /1955/
58. Remy H., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Leipzig 1957

59. Carlton J.K., Anal. Chim. Acta, 12, 101 /1955/
60. Carlton J.K., Anal. Chim., 26, 1226 /1956/
61. Steffek M., Chem., Listy, 56, 951 /1961/
62. Gutkina R., R.Ž. Chim., 19, 77116 /1960/
63. Minczewski J., Chem. Anal., 3, 193 /1958/
64. Nazarenko W.A., Reinststoffe Wissenschaft und Technik,
Berlin 1963
65. Kowalczyk M., Zesz. Nauk. Pol. Śl. Chemia 24, 103 /1964/
66. Fred M., Nachtrieb N.H., Tomkins F.S., J. Opt. Sec. Am.,
37, 279 /147/
67. Birks F.T., Spectrochim. Acta, 8, 167 /1956/
68. Czakow J., Steciak T., Szczerbińska O., Chem. Anal., 3, 745
/1958/
69. Nauta E., Chem. Anal., 3, 711 /1958/
70. Pohl F.A., Z. Anal. Chem., 139 241 /1953/
71. Perry V.G., Wedell W.M., Wright E.R., Anal. Chem., 22,
1516 /1950/
72. Kucharzewski B., Chem. Anal., 9, 801 /1964/
73. Rogers L.B., Anal. Chem., 22, 1386 /1950/
74. Sjöstrand B., Anal. Chem., 36, 814 /1964/
75. Hahn F.L., Anal. Chim. Acta, 11, 396 /1954/
76. Lingane J., Elektroanaliza Chemiczna, PWT, Warszawa 1960
77. Kemula W., Hulanicki A., Spektralna Analiza Emisyjna, PWT,
Warszawa 1956
78. Fischer H., Leopoldi G., Uslar H., Z. Anal. Chem., 101, 1
/1935/
79. Khorasani S. S. M. A., Anal. Chim. Acta., 24, 316 /1961/

80. Lea G., Wood J.K., J. Chem., Soc., 125, 138, 141 /1924/
81. Jacobson C.A., Encyclopedia of Chemical Reactions, New York, 1946
82. Richter V., Ber., 4, 409 /1871/
83. Struszyński M., Analiza Ilościowa i Techniczna, PWT, Warszawa 1946
84. Kolthoff I.M., Sandell E.B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, New York 1948
85. Feigl F., Specific and Special Reactions for use in Qualitative Analysis, New York 1940
86. Gordon L., Salutzky M.L., Willard H.H., Precipitation from Homogeneous Solution, New York 1959
87. Troickij K.W., Ž. nieorg. Chim., 1, 5, 1104 /1956/
88. Korenman I.M., Usp. Chim., 1, 23, 89 /1954/
89. Korenman I.M., Zawod. Lab., 2, 22, 146 /1956/
90. Fischer H., Leopoldi G., Mikrochim. Acta, 1, 37 /1937/
91. Busch G.H., Analyst 79, 679 /1954/
92. Henderson L.M., Kracek F.C., J. Am. Chem. Soc., 49, 738 /1927/
93. Hahn O., Applied Radiochemistry. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York 1936
94. Doerner H.A., Hoskins W.M., J. Am. Chem. Soc., 47, 662 /1925/
95. Kolthoff I.M., Treatise on Analytical Chemistry, cz. I, t. I, New York 1959
96. Salutzky M.L., Stites J.G., Martin A.W., Anal. Chim., 25, 1677 /1953/

97. Gordon L., Rowley K., Anal. Chem., 29, 34 /1957/
98. Feibush A.M., Rowley K., Gordon L., Anal. Chem., 30, 1605 /1958/
99. Shaver K.J., Anal. Chem., 28, 2015 /1956/
100. Gordon L., Brandt R.A., Quill L.L., Salutsky M.L., Anal. Chem., 23, 1811 /1951/
101. Erbacher O., Ber., 63, 141 /1930/
102. Ratner A.P., J. Chem. Phys., 1, 789 /1933/
103. Vaslow F., Boyd G.E., J. Am. Chem. Soc., 74, 4691 /1953/
104. Hevesy G., Hobbie, Z. anorg. u. allgem. Chem., 214, 380 /1933/
105. Lucas R.L., Mikrochemie., 203 /1930/
106. Lucas R.L., Mikrochemie., 199 /1930/
107. Heresy G., Hobbie R., Z. Anal. Chem., 88, 1 /1932/
108. Onishi H., Sandell E.B., Anal. Chim. Acta
109. Stock A., Cucuel F., Kohle H., Z. Angew. Chim., 46, 187 /1933/
110. Czujko W.T., Zawod. Lab., 17, 143 /1951/
111. Schweitzer G.K., Correll O.M., Anal. Chim. Acta, 5, 19, 467 /1958/
112. Rudniew N.A., Z. Anal. Chim., 7, 3 /1953/
113. Kolthoff I.M., Griffith F., J. phys. Chem., 36, 360 /1932/
114. Kolthoff I.M., Pearson E., J. phys. Chem., 36, 549 /1932/
115. Kolthoff I.M., J. phys. Chem., 36, 860 /1932/
116. Kolthoff I.M., Moltzan R., J. phys. Chem., 40, 779 /1939/
117. Rudniew N.A., Z. anal. Chim., 10, 217 /1955/
118. Rudniew N.A., Gusjewa L.I., Z. anal. Chim., 11, 44 /1956/

119. Rudniew N.A., Mazur A.A., *Ż. anal. Chim.*, 12, 433 /1957/
120. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż. nieorg. Chim.*, 6, 453
/1961/
121. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż. nieorg. Chim.*, 6, 1885
/1961/
122. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż. nieorg. Chim.*, 6, 2399
/1961/
123. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż. nieorg. Chim.*, 7, 1182
/1962/
124. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż. nieorg. Chim.*, 8, 495
/1963/
125. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż. nieorg. Chim.*, 8, 1770
/1963/
126. Rudniew N.A., Anfilogow W.N., Małofiejewa G.I., *Ż. nieorg. Chim.*, 8, 1968 /1963/
127. Rudniew N.A., Małofiejewa G.I., *Ż. anal. Chim.*, 19, 151
/1964/
128. Ruff O., Hirsch B., *Z. anorg. allg. Chem.*, 151, 81 /1925/
129. Caldwell J., Moyer H., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 2372 /1935/
130. Caldwell J., Moyer H., *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 90 /1937/
131. Flagg J., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 3150 /1941/
132. Figurowskij N.A., Uszakowa N.N., *Zawod. Łab.*, 16, 1063 /1950/
133. Balarew D., *Z. anorg. allg. Chem.*, 165, 192 /1927/
134. Józefowicz E., *Chemia nieorganiczna*, PWT, Warszawa 1957
135. *Progress in Inorganic Chemistry*, edited by Cotton F.A.,
New York 1960
136. Fischer K., *Angew. Chem.*, 48, 394 /1935/

137. Seaman W., Mc Comas W.H., Allen G.A., Anal. Chem., 21, 510
/1949/
138. Minczewski J., Łada Z., Miareczkowanie potencjometryczne,
PWT, Warszawa 1957
139. Seidell A., Solubilities of inorganic and organic Compounds,
New York 1952
140. Pietraszeń W.I., Kacześciennyj Chemiczeskij Analiz, Moskwa
1948
141. Błok N.I., Kacześciennyj Chemiczeskij Analiz, Moskwa 1952.