

ТБИЛИССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Т.В.АРШИДЗЕ

ВЫДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ АЛИЗАРИНОВЫМ

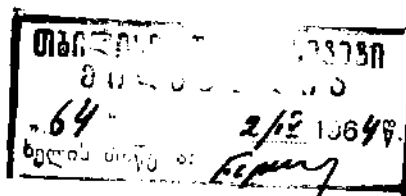
КРАСНЫМ С.

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук  
доцент/В.Л.Хухия /

Тбилиси 1963г.



ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| І. Введение . . . . .  | 5  |
| ІІ. Литературный обзор . . . . .   | 8  |
| 1. Характеристика минералов и руд содержащих сурьму . . . . .  | 8  |
| 2. Химико-аналитические свойства сурьмы и некоторых ее соединений . . . . .                                    | 12 |
| 3. Разложение минералов содержащих сурьму . . . . .  | 18 |
| 4. Методы отделения сурьмы . . . . .   | 22 |
| а) Отделение сурьмы от элементов <b>третьей</b> аналитической группы . . . . .                                 | 22 |
| б) Отделение сурьмы от элементов четвертой аналитической группы . . . . .                                      | 24 |
| в) Отделение сурьмы от элементов под группы олова ( от $As$ и $Sn$ ) и от некоторых других элементов . . . . . | 24 |
| с) Недостатки метода отделения сурьмы сероводородом и поиски других методов . . . . .                          | 27 |
| 5. Разделение сурьмы и мышьяка без-сероводородными методами:   |    |
| а) с применением ионно-обменных смол . . . . .   | 29 |
| б) органическими реактивами . . . . .  | 29 |
| 6. Методы определения сурьмы . . . . .   | 35 |
| а) Колориметрические методы определения сурьмы . . . . .   | 36 |
| б) Объемные методы определения сурьмы . . . . .  | 41 |
| в) Весовые методы определения сурьмы . . . . .   | 44 |

### III. Экспериментальная часть

|  |    |
|--|----|
| 1. Опыты по определению сурьмы после отделения мышьяка ( кипячением солянокислых растворов ) . . . . . | 45 |
| 2. Опыты по изучению возможности применения ализарина С для отделения сурьмы от мышьяка . . . . .      | 49 |
| а) Подбор промывного раствора для ализарината сурьмы . . . . .   | 54 |
| б) Пределы концентрации сурьмы, при которой сурьма количественно осаждается ализарином ' . . . . .     | 58 |
| в) Разделение сурьмы и мышьяка ализарином С . . . . .  | 60 |
| 3. Изучение возможности определения мышьяка в фильтрате от ализарината сурьмы гипофосфитом . . . . .   | 62 |
| 4. Влияние различных факторов на осаждение сурьмы ализарином С; . . . . .                              | 63 |
| а) Влияние количества осадителя.....   | 63 |
| б) Влияние винной и щавелевой кислоты..  | 66 |
| в) Влияние температуры . . . . .   | 70 |
| г) Влияние разных количеств сульфата натрия . . . . .  | 72 |
| 5. Изучение возможности потенциметрического определения $38''$ в присутствии ализарина С..             | 75 |
| 6. Подыскание окислителя для обесцвечивания ализарината сурьмы .. . . .                                | 75 |
| а) Обесцвечивание серной кислотой....  | 75 |
| б) Обесцвечивание персульфатом аммония . . . . .   | 77 |
| в) Обесцвечивание перманганатом калия..  | 78 |

|   |     |
|---|-----|
| 7. Изучение состава и некоторых свойств ализарината сурьмы . . . . .  | 80  |
| а) Синтез ализарината сурьмы и его физико-химические свойства.....  | 80  |
| б) Ионное состояние сурьмы при осаждении сурьмы ализарином С и химический состав полученного соединения . . . . . | 83  |
| в) Оптимальные условия для полного осаждения ализарината сурьмы....   | 87  |
| 8. Осаждение ализарината сурьмы из сернокислой среды в присутствии соляной кислоты.. . . . .                      | 88  |
| 9. Осаждение сурьмы из солянокислой среды..   | 89  |
| 10. Осаждение сурьмы ализарином С из фосфорнокислой среды . . . . .   | 90  |
| 11. Осаждение сурьмы ализарином С в присутствии хлорной кислоты . . . . .   | 90  |
| 12. Осаждение сурьмы ализарином С в присутствии аммонийных солей. . . . .   | 91  |
| 13. Выделение ализарината сурьмы в присутствии некоторых катионов.....  | 92  |
| а) Выделение сурьмы ализарином С в присутствии железа, меди и цинка..   | 92  |
| б) Выделение сурьмы ализарином С в присутствии алюминия, хрома, марганца, кобальта и никеля .....                 | 96  |
| в) Соосаждение цинка ализарином сурьмы . . . . .  | 100 |
| г) Поведение ртути в процессе подготовки раствора для осаждения сурьмы ализарином С . . . . .                     | 101 |

|  |     |
|--|-----|
| д) Осаждение сурьмы ализарином С в присутствии висмута . . . . .                                     | 103 |
| е) Выделение сурьмы ализарином С в присутствии олова и кадмия . . . . .                              | 104 |
| ж) Выделение ализарината сурьмы в присутствии вольфрама и молибдена.....                             | 105 |
| 14. Определение сурьмы в различных сурьмяных рудах и продуктах их переработки ализарином С . . . . . | 106 |
| а) Определение сурьмы в сурьяно-мышьяковых рудах ализарином С.....                                   | 106 |
| б) Определение сурьмы в сурьяно-мышьяковых полиметаллических рудах.....                              | 110 |
| в) Определение сурьмы в продуктах обогащения зопхитских сурьмяных руд...                             | 112 |
| г) Определение сурьмы в сурьяном сплаве после ее выделения ализарином С..                            | 113 |
| 1У. В ы в о д ы . . . . .  | 114 |
| Литература . . . . .   | 116 |

## ВВЕДЕНИЕ

Металлическая сурьма была известна еще в древности. Примерно за 3000 лет до н.э. сурьма употреблялась для изготовления сосудов. Наряду с металлической сурьмой хорошо был известен и природный сурьмяный блеск, применявшийся в древности для косметических целей.

Впоследствии, в результате развития науки и техники, применение сурьмы сильно возросло. Ее стали применять в различных отраслях промышленности в виде чистого металла и главным образом в виде сплавов, а также в виде различных соединений.

В основном сурьма используется в виде различных сплавов. Ее добавляют к другим металлам для увеличения твердости сплавов и предохранения их от окисления в условиях обычной температуры.

Сурьма входит в сплавы для подшипников (до 18%), в сплавы (на основе олова) для художественных отливок, для посуды и пр. Незаменима сурьма для сплавов, из которых отливают типографские шрифты. Британский или "белый" металл, представляющий сплав  $Sb$  и  $Sn$  с небольшими добавками  $Cu$ ,  $As$ ,  $Zn$ , идет для изготовления посуды. Особо важное значение имеют сплавы  $Sb$  и  $Sn$ , применяемые для изготовления кислотоупорных клапанов.

Увеличение потребности в сурьме и на ее соединениях, вызвало расширение разведочных, а также технологических работ по обогащению сурьмяных руд. В результате этого увеличился объем аналитических работ, и поэтому возникла необходимость разработки более быстрого и упрощенного метода определения сурьмы.

Определению сурьмы мешает ряд сопутствующих элементов, поэтому необходимо ее предварительное выделение.

Рекомендуемые методы выделения сурьмы сложны для выполнения, требуют много времени и поэтому не вполне удовлетворяют требованиям предъявляемым промышленностью.

Трудности определения сурьмы вызваны сложностью состава сурьмяных руд.

Число сурьмяных руд очень велико. В состав их входят разные элементы (As, Sn, Pb, Cu, Ag, Hg, Ni, Zn, W, Mo, Bi и др.).

При анализе сурьмяных руд и продуктов их технологической переработки зачастую требуется определение Sb, As, Fe, Pb, Cu и Zn. Для количественного определения этих элементов необходимо их предварительное разделение, что представляет довольно сложную задачу.

При систематическом ходе анализа отделение сурьмы от ряда других элементов основано на свойствах ее давать растворимые сульфосоли. При этом особенную трудность представляет разделение сурьмы и мышьяка. Для их разделения необходимо осаждение мышьяка сероводородом в сильносолянокислой среде, или отгонка мышьяка в виде хлорида; или же выделение мышьяка гипофосфитом.

Практическое осуществление разделения сурьмы и мышьяка названными методами, особенно при массовых анализах, связано с большой трудностью. Помимо этого при осаждении сульфида мышьяка из растворов, содержащих сурьму и медь, происходит частичное осаждение сульфида меди, с которой соосаждается сурьма.

Известен ускоренный метод определения сурьмы / 100/ основанный на отгонке трехвалентного мышьяка и титровании сурьмы броматом калия в присутствии трехвалентного железа. Метод не требует предварительного разделения сурьмы и мышьяка сероводородом, но его применение ограничено, возможно только для проб с малым содержанием мышьяка. К тому же этим методом невозможно определение сурьмы и мышьяка из одной навески. Для разложения сурьмяных руд требуется довольно много времени // 2,5 - 3 часа / , поэтому желательно все определения проводить из одной навески.

Чтобы избежать трудности, с которыми связано определение сурьмы при применении существующих методов мы, задались целью разработать упрощенный и в то же время ускоренный метод, который исключил бы применение сероводорода.

Разрешению намеченного вопроса посвящена в основном эта работа.

## II. Литературный обзор

### 1. Характеристика минералов и руд, содержащих сурьму.

Сурьма металл, который применялся еще в древности. Заинтересованность человека сурьмой с древних времен, объясняется чрезвычайным распространением ее сульфидных соединений в природе и легкостью их восстановления. Прогресс техники и науки в изыскании новых металлов, для удовлетворения запросов металлургии, частично вытеснил применение металлической сурьмы во многих отраслях производства. <sup>(1)</sup>

Металлы наиболее склонны к образованию твердых растворов в виде однородных сплавов. Металлические твердые растворы с отдаленных времен приобрели большое значение в технике и нашли широкое применение в повседневной жизни. Твердые растворы металлов замечательны тем, что они химически устойчивы, механически прочны, и их физические и технологические свойства в десятки, а иногда и в сотни раз превышают свойства чистого металла растворителя. <sup>(2)</sup>

Сурьма и ее соединения имеют большое значение для самых разнообразных областей народного хозяйства.

подавляющая часть применяемой в промышленности сурьмы, представляет ее сплав с мягкими металлами. <sup>(3)(4)</sup> Она увеличивает твердость металлов, при получении сплавов. Сурьма является незаменимой составной частью ряда сплавов, в частности, когда требуется особо точное литье. Например, при отливке типографских шрифтов. <sup>(5)(6)</sup>

Сурьма, применение которой раньше было весьма ограничено, нашла широкое применение, особенно после индустриализации страны. В связи с этим потребность на сурьму увеличилась до сотен тонн. Академик Ферсман писал, что Сурьма дает поучительный пример того, как изменяется применение минерала в связи с развитием промышленности и техники.

До Октябрьской революции у нас не было собственного производства металлической сурьмы и ее соединения, так как не были известны месторождения сурьмы, имеющие промышленное значение.<sup>(7)</sup>

Ввиду того, что народное хозяйство страны требовало все возрастающие количества этого ценного металла, в результате усиленных поисковых работ советских геологов были открыты и изучены многие месторождения сурьмы.<sup>(7)</sup>

Соединения сурьмы имеют весьма разнообразное применение; так например: природный сульфид сурьмы применяется в спичечном производстве, пентисернистая сурьма используется при вулканизации каучука, трехокись сурьмы - в производстве красок, лаков / особенно огнеупорных /, для окраски стекла, керамики и получения эмалей. Треххлористая сурьма применяется в медицине, а также для воронения стальных изделий, в частности **оружия**.

Пятихлористая сурьма, обладая свойством отдавать хлор некоторым органическим соединениям, используется в промышленности органических соединений, как хлорирующее вещество.<sup>(4)</sup>

Природные соединения сурьмы многочисленны и разнообразны.<sup>(8)(9)</sup>  
По химическому составу они разделяются на следующие группы:

сульфиды, сульфосоли, окислы, фосфаты, ниобаты, антимонаты и другие. Сурьмяный блеск, антимонит  $Sb_2S_3$  с содержанием сурьмы 71,38% и серы 28,62 % один из основных минералов сурьмяных руд. Бурнотит - черная сурьмяная руда  $2 PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$  и Буланжерит  $5 PbS \cdot 2 Sb_2S_3$  принадлежит к группе сульфосолей. Кермезит - красная сурьмяная руда  $2 Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$  вторичный минерал, встречающийся в зоне окисления антимонита. (10)

В ассоциации с антимонитом нередко встречается киноварь, флюорит, кварц, кальцит, каолинит, барит и др. В качестве спутника, антимонит почти постоянно наблюдается в месторождениях киновари, реальгара и аурипигмента изредка в месторождениях свинца, цинка и других металлов. (11)

Большинство сурьмяных руд Верхней Рачи характеризуется наличием в них арсенопирита и золота. (12)

В зоне окисления антимонит сравнительно легко разлагается переходя в различные окислы сурьмы, валентинит  $Sb_2O_3$ , сервантит  $Sb_2O_4$ , стибиконит  $Sb_2O_4 \cdot H_2O$  и фольгерит  $Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$ .

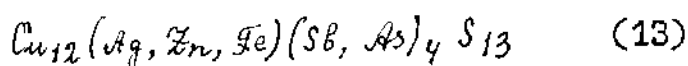
Продуктом не полного окисления сурьмяного блеска является кермезит.

Сурьма входит в состав следующих сложных минералов / содержащих свинец, железо, серебро, медь, олово, ртуть, мышьяк, никель и серу /:

|              |  |
|--------------|--|
| Бертьерит    | $FeS \cdot Sb_2O_3$                        |
| Риботит      | $Sb_2O_5 \cdot CuO \cdot Ag_2O \cdot CO_2$ |
| Фрейберит    | $(Cu, Ag) Sb_2O_7$                         |
| Стефанит     | $Ag_2 SbSO_4$                              |
| Фрейслебенит | $(Pb, Ag)_5 Sb_4S$                         |
| Франкеит     | $5SbS \cdot 2SnS_2 \cdot Sb_2S_3$          |

Ливингстонит  $HgS \cdot 2 Sb_2S_3$   
Ульманит  $NiSbS$   
Вольфхит  $Ni(AsSb)S$   
Бреитгауптит  $NiSbAs$  и другие<sup>(5)</sup>.

Суурьма с серой образует минералы, представляющие собой соли сульфосурьмяной кислоты, — так называемые блеклые руды, состав которых выражают общей формулой



Известны также комплексные сурьмяные месторождения содержащие промышленные количества вольфрама, свинца, цинка, золота, серебра, мышьяка и меньшие количества меди, олова, железа, висмута, селена теллура и др.<sup>(14)</sup>

Химический анализ сурьмяных руд затрудняется сложностью состава и разнообразием соотношений входящих в состав руды минералов. Поэтому для уточнения и улучшения методики анализа необходимо иметь данные о вещественном составе упомянутых руд

В процессе изучения вещественного состава руд В/Рачинских месторождений выяснилось, что они не являются однотипными. На основании данных химического и спектрального анализа руд Чвешурской группы установлено, что "в рудах этих месторождений "очень много" таких элементов, как  $Al, Si, Fe, Ca$  и  $Sb$ : в малых количествах, (но повсеместно присутствуют)  $As, Mg, Mn, Ti, C, Zn, Pb, Ag, U$ .

В рудах месторождения Санарцхия, кроме того, в малых количествах присутствуют  $Cu, Zn$ .

Руды месторождения Домба II отличаются присутствием боль-

шого количества  $W$  и  $Na$ . В небольших количествах в них присутствуют также  $Hg$ ,  $Ba$ ,  $Sr$ ,  $Mi$ , и золото / под вопросом/.

Руды месторождения Киртишо характеризуются наличием в них значительных количеств :  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Sn$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $As$ ,  $Cd$ ,  $Ba$ ,

Кроме того в рудах месторождений Квардзахети, Домба П и Киртишо, химическими анализами установлено присутствие молибдена и вольфрама в количестве сотых долей процента.<sup>(14)</sup>

## 2. Химико-аналитические свойства сурьмы и некоторых ее соединений

Сурьма представляет собой твердое вещество серебристо-серого цвета с металлическим блеском. По внешнему виду она очень похожа на металл, но отличается хрупкостью и легко измельчается в тонкий порошок. На воздухе она слегка тускнеет, в присутствии влаги медленно окисляется. При накаливании на воздухе или в токе кислорода сгорает и образует  $Sb_2O_3$  в виде белых паров.

Известны три окисла сурьмы  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$  и  $Sb_2O_5$ . Трехокись сурьмы представляет собой белый порошок. Она получается при обжиге металлической сурьмы или сурьмяного блеска. Трехокись сурьмы при нагревании на воздухе до  $825^{\circ}$  переходит в  $Sb_2O_4$ . Этот окисел представляет собой почти нерастворимый в воде белый порошок. При более сильном накаливании, этот довольно характерный для сурьмы окисел, отщепляет кислород и переходит в  $Sb_2O_3$ . Сплавлением его со щелочами могут быть получены соли типа  $Me_2Sb_2O_5$ . Как сам окисел  $Sb_2O_4$  так и его производные

от него соли вероятно содержат в своем составе одновременно трех- и пентавалентную сурьму. (15)

Пятиокись сурьмы образуется при действии концентрированной азотной кислоты на металлическую сурьму, на  $Sb_2O_3$  или  $Sb_2O_4$ . При  $450^\circ$  она начинает разлагаться с выделением кислорода и  $Sb_2O_3$ .

Основными степенями окисления сурьмы являются : - 3 в  $SbH_3$  + 3 в  $Sb_2O_3$  и + 5 в  $Sb_2O_5$  (16)

Оксиды сурьмы обладают амфотерными свойствами, причем у трехоксида преобладает основной характер, а у пятиоксида кислотный.

Трехокись сурьмы как амфотерный окисел, растворяется в щелочах и в кислотах. В едких щелочах образует метаантимонаты, а в минеральных кислотах соответствующие соли. Трехокись сурьмы легко растворяется в винной кислоте и в сегнетовой соли с образованием антимоиил тартрата.

Пятиокись сурьмы растворяется в концентрированных растворах соляной и винной кислоты и в едких щелочах в присутствии глицерина.

Соли трехвалентной сурьмы, как соли слабого основания, подвергаются гидролизу, образуя соли основного характера. Сурьма находясь в ряду напряжения между водородом и медью / имея положительный нормальный потенциал / не выделяет водорода из разбавленных кислот. Она хорошо растворяется в горячей концентрированной серной кислоте.

Хотя соли кислородных кислот для сурьмы ( $Sb^{III}$ ) не характерны, но при растворении металлической сурьмы в концен-

террированной горчей серной кислоте, все же получается сульфат сурьмы  $Sb_2(SO_4)_3$ . С небольшим количеством воды эта соль дает кристаллогидрат который при дальнейшем разбавлении раствора вюдой образует легко подвергающийся гидролизу, сульфат антимионилла  $(SbO)_2(SO_4)_3$  <sup>(15)</sup>.

Концентрированная азотная кислота при кипячении окисляет сурьму до пятивалентной и выделяет труднорастворимую метасурьмяную кислоту.

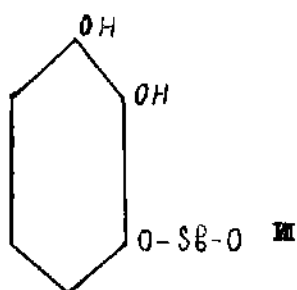
Хорошим растворителем для сурьмы является царская водка или разбавленная азотная кислота в присутствии плавиковой кислоты; в последнем случае образуется комплексная фтористосурьмяная кислота  $H_2[SbF_5]$ .

В виду слабовыраженных основных свойств  $Sb(OH)_3$ , осаждение трехсернистой сурьмы проводят в кислой среде, чтобы сдвинуть равновесие диссоциации гидроксиси в сторону образования  $Sb^{+++}$ .

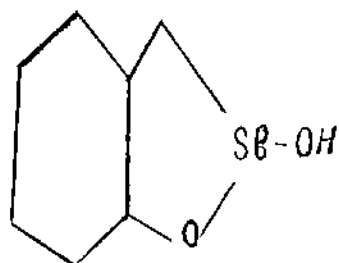
Анализируемый раствор после отделения мышьяка доводят до концентрации соляной кислоты 1:4 разбавлением водой или частичной нейтрализацией аммиаком и осаждают сурьму сероводородом при нагревании.

Одной из характерных реакций трехвалентной сурьмы считают ее окисление разными окислителями, бихроматом, а также перманганатом в кислой среде. Окисление ведут в присутствии соляной и серной кислот. Бромат калия окисляет трехвалентную сурьму в пятивалентную в присутствии избытка соляной кислоты. Эта реакция имеет большое значение в аналитической химии сурьмы, ибо объемный метод ее количественного определения основывается на реакции окисления сурьмы, в кислой среде.

Для сурьмы характерны также реакции с органическими реактивами напр.  $Sb^{III}$  с метилвиолетом дает цветную реакцию, (17) которая лежит в основе метода колориметрического определения малых количеств сурьмы. С пирогаллом сурьма ( $Sb^{III}$ ), в минерально-кислом растворе образует мало растворимый тяжелый белый осадок дающий возможность отделения сурьмы от мышьяка. (18) Для соединения сурьмы с пирогаллом А.М. Кульберг (19) дает две возможные формулы



Эфир пирогаллола  
и m-сурьмяной кислоты

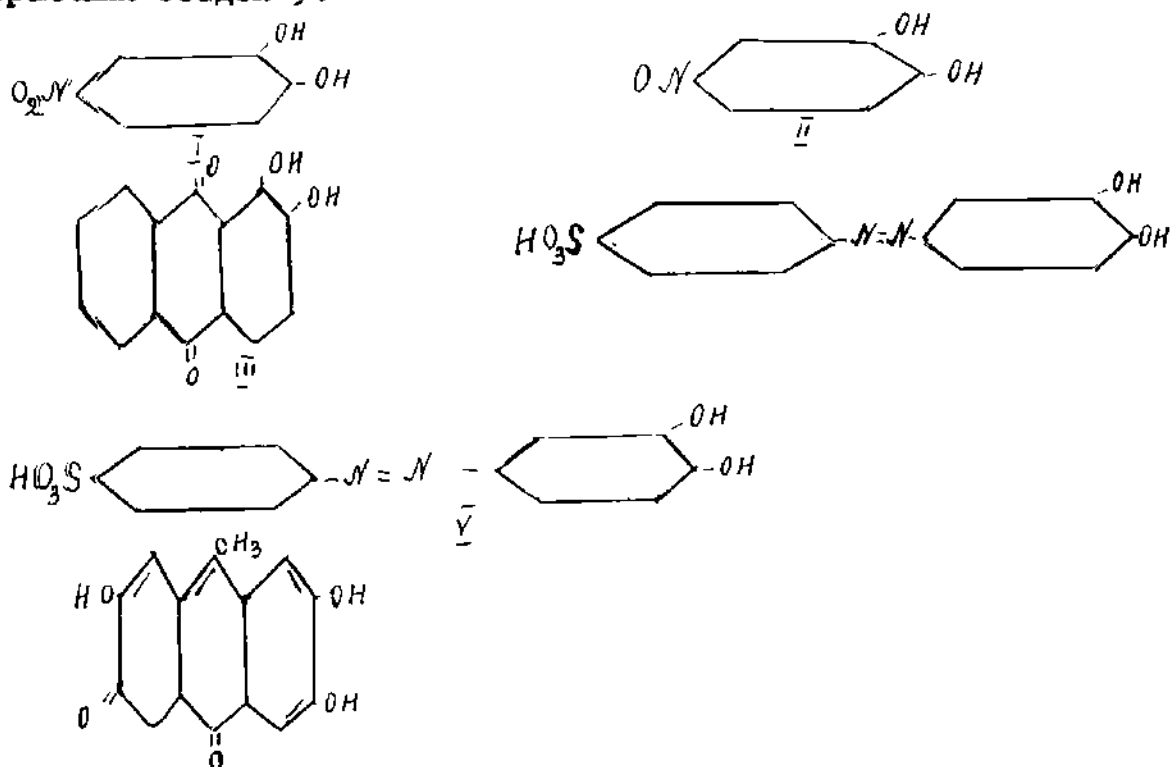


Эфир пирогаллола  
и o-сурьмяной кислоты

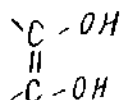
При этом автор отмечает, что в действительности образование соли происходит только при наличии двух гидроксильных групп в орто положении. В результате такого замещения двух атомов водорода на  $Sb^{III}$  образуется устойчивое пятичленное кольцо. Наличие в молекуле реактива бензольного ядра необходимо так как соединения не содержащие бензольного ядра, но имеющие две гидроксильные группы не реагируют с сурьмой, например, глицерин, несмотря на соответствующее расположение гидроксильных групп, не реагируют с сурьмой (III). (19)

Факты, подтверждающие приведенные взгляды отмечены в работе В.И.Кузнецова, (20) который установил, что 4-нитропирокатехи

(I), 4-нитрозопирокатехин (II), ализарин (III) и азокрасители (IV) и (V) которые содержат по две гидроксильные группы в ортоположении реагируют с солями трехвалентной сурьмы но специфичность реакции в сильной степени зависит от  $pH$  раствора. Было также найдено, что 9-метил-2,6,7- триоксифуорон (VI) является специфическим, чувствительным реактивом на  $Sb$  (дает красный осадок).



На основании этого считают, что группировка атомов



входящая в состав ароматического ядра, является функционально-аналитической группой для  $Sb$  (19).

В.А.Назаренко с сотрудниками в продолжении нескольких лет основательно изучали механизм реакции германия и других многоатомных металлов / олово, титан, цирконий, торий, сурьма,

скандий и др./ с ортодифенолами и ортооксихинонами. Выявление механизма действия этой большой и важной группы реактивов имеет большое значение, как для аналитической химии герман так и для теоретического объяснения действия органических реактивов. С производными триоксифлуорона, элементы с нечетно валентностью сурьмы (III), скандий, тантал, образуют в кислой среде комплексы состава  $MeA$ . Механизм образования комплексных соединений металла с гидроксилсодержащими реактивами В.А. Назаренко объясняет следующим образом: " Для образования комплексов металла с гидроксилсодержащими органическими реактивами необходимо кроме наличия в реактиве группировки способной к образованию доноракцепторной связи, а также и соответствующее ионное состояние металла. В реакцию с названным органическим реактивом вступают частично гидролизованные катионы металлов например,  $Ge(OH)_2^{2+}$ ,  $Zr(OH)_2^{2+}$ ,  $Sb(OH)_2^{1+}$ , и т.д., а не ионы с максимальным зарядом  $Ge^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  и т.д." (21)

Сурьма, после ее перевода нитритом в солянокислой среде в анион  $SbCl_5$  реагируя с родамином В переходит в осадок неизвестного состава фиолетово-синего цвета. Предполагают, что (22) получается продукт окисления родамина В.

В.И. Кузнецов (23) механизм этой реакции объясняет не окислением, а образованием простой соли родамина В с анионом  $[SbCl_6]^-$ . Сурьма реагирует в обоих своих валентностях с галлоцианином с образованием комплексного соединения (21) неизвестного состава, окрашивающего раствор, при малом содержании

6185849  
F-35849



сурьмы, в синий цвет, а при больших количествах дающего осадок того же цвета .

### Разложение минералов содержащих сурьму

Сурьмяные руды разлагают кислотами, или сплавлением/спеканием/ навески.

Чистый хлорид сурьмы (V), в обычных атмосферных условиях, кипит при  $140^{\circ}$ , медленно разлагаясь на хлорид сурьмы (III) и хлор. Хлорид сурьмы (III) в значительной степени улетучивается из солянокислых растворов при  $110^{\circ}$  и выше. Таким образом при выпаривании сурьмосодержащих солянокислых растворов, некоторое количество сурьмы теряется. Величина потери зависит также от характера обработки. Поэтому, при разложении сурьмосодержащих руд, следует избегать обработки пробы кипящей соляной кислотой. Если применение соляной кислоты неизбежно, то в таких случаях разложение следует проводить с обратным холодильником. (24)

Анализ материалов, содержащих сурьму, представляет достаточно сложную задачу. Затруднения возникают при разложении проб в связи с тем, что в различных материалах сурьма содержится не только в форме сульфида, но и в виде различных окисных соединений. Обработка кислотами, в особенности серной кислотой в присутствии сульфата калия или натрия, полностью разлагает сульфидные руды, окисленные же, разлагаются хуже. Поэтому при анализе проб, содержащих окисленные соединения сурьмы, прибегают к щелочному сплавлению.

Для окисленных руд и для руд с большим содержанием свинца, меди и висмута предпочитают разложение сплавлением. Сплав-

ление можно производить : 1) с содой и серой, 2) с щелочью и перекисью натрия, 3) с содой и селитрой. При применении двух последних приемов, все сурьмяные руды, хотя и полностью разлагаются, но при высоком содержании в руде кремнезема и подкисления щелочного сплава, выделяют объемистые коллоидные осадки кремневой кислоты затрудняющие дальнейший ход анализа. При сплавлении с содой и серой одновременно с разложением достигается отделение сурьмы от элементов III и IV аналитической групп и кремневая кислота получается в виде плотного, легко фильтруемого осадка.<sup>(13)</sup> Поэтому этот прием сплавления считается более приемлемым.

При разложении сурьмяных руд надо также иметь в виду, что если кислотность раствора, содержащего сурьму уменьшается в результате его нейтрализации, разбавлении или выпаривании до суха, то соли сурьмы легко гидролизуются с образованием труднорастворимых основных солей. Чтобы исключить возможность попадания в осадок сурьмы в виде основных солей после разложения навески, следует прибавлять к остатку концентрированную соляную кислоту, а разбавление растворов и промывание осадков пустой породы производить сильно подкисленной водой. В случаях анализа руд богатых сурьмой, для предотвращения гидролиза к раствору перед разбавлением прибавляют 2-3 г винной или лимонной кислоты для связывания сурьмы в комплекс.<sup>(13)</sup>

Для разложения сурьмяных руд, в зависимости от того, какие элементы будут в них определяться, выбирают из вышеперечисленных приемов тот, который более подходящий.

Переведение в раствор металлической сурьмы, и свинцово-сурьмяных сплавов может быть достигнуто осторожным сплавлением с бисульфатом калия в фарфоровом или кварцевом тигле и растворением охлажденного сплава в 200 мл. воды, содержащей 10 мл. соляной и 30 мл. серной кислоты. (24)

Блеклые руды, красные никелевые руды, определенные никелевые шпейзы, металлические продукты, а также некоторые сульфидные руды серной кислотой разлагаются очень медленно или с трудом. В таких случаях рекомендуется предварительная обработка азотной кислотой. Этот метод применяют также для сплавов в тех случаях, когда для разделения мышьяка, сурьмы и олова необходимо применить процесс перегонки. (25)

Иногда неизбежно для разложения сурьмяных руд применить царскую водку или азотную кислоту, в таких случаях часть сурьмы остается в нерастворенном остатке, чтобы нерастворенный остаток сурьмы перевести в раствор применяют соляную кислоту, насыщенную бромом или соляную кислоту с хлоратом калия.

Если для разложения пробы необходимо применить азотную кислоту, то после обработки  $H_2SO_4$  с доведением до паров, раствор перед определением сурьмы следует освободить от окислов азота и от сернистой кислоты, так как они будут мешать ее объемному определению.

При удалении окислов азота нужно принять во внимание то обстоятельство, что необходимо окислы азота тщательно удалить еще до прибавления серной кислоты, потому что, образуемая из серной и азотной кислот, нитрозилсерная кислота очень устойчива / при кипячении/ и разрушается лишь после разбавления водой

при нагревании. Так следует поступать в тех случаях, когда при неполном разложении пробы серной кислотой, дополнительно была прибавлена и азотная кислота.

Для определения сурьмы в силикатных породах и шлаках навеску следует разложить смесью плавиковой и серной кислот в платиновых чашках.

Выше отмечалось, что сульфидные руды хорошо разлагаются серной кислотой, содержащей сульфат калия /натрия/; однако при разложении руды богатой свинцом выделившийся в ходе анализа сульфат свинца удерживает часть сурьмы. В таких случаях применяют способ комбинированного разложения руды. По этому способу после разложения навески серной кислотой и сульфатом калия/натрия/ нерастворенный остаток отфильтровывают и сплавляют с содой и серой, а сплав выщелачивают водой, подкисляют серной кислотой, прибавляют еще 10-15 мл. кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Полученный же сернокислый раствор присоединяют к основному раствору. <sup>(13)</sup>

При анализе сурьмосодержащих свинцовых шламов, Э.А.Остроумов <sup>(26)</sup> рекомендует при разложении навески *Фрейберский метод* заменить разложением кислотами.

При этом он предпочтение дает азотной и винной кислоте, так как при такой обработке все элементы, в том числе и сурьма переходят в раствор. При таком способе разложения возможно учесть и то количество сурьмы, которое при сильном нагревании часто выпадает в виде сурьмянистого свинца. Отфильтровав сурьмянистый свинец, при нагревании растворяют в концентрированной серной кислоте и раствор вливают в азотновиннокислый фильтрат.

При этом выпадает сернистый свинец, а сурьма количественно остается в азотновиннокислом растворе.

### Методы отделения сурьмы

Из известных методов отделения сурьмы важнейшие основаны на свойствах ее сульфида растворяться в сернистых щелочах с образованием сульфосолей. Еще в XVIII веке В.Севергин при описании свойств растворов солей металлов указывает на то, что большинство металлов может быть осаждено в виде сульфидов. (27) В последствии этот прием, осаждения металлов, стал классическим сохранив свое значение и по сегодняшний день. Означенный метод осаждения металлов до сих пор является единственным средством отделения сурьмы от многих элементов.

#### а) Отделение сурьмы от элементов

##### III аналитической группы

Сурьма элемент пятой группы периодической системы, принадлежит к подгруппе олова пятой-аналитической группе, к которой принадлежат - мышьяк и олово.

Сурьма подобно олову, / дающего металлов оловянную кислоту / при обработке концентрированной азотной кислотой превращается в метасурьмяную кислоту, которая не растворяется в азотной кислоте. (28)

Отделение сурьмы вообще от других элементов и в частности от элементов третьей аналитической группы, а также от щелочноземельных и щелочных металлов основано на различной растворимости сульфидов. В отличие от сульфидов катионов третьей

аналитической группы, сульфиды четвертой и пятой групп не растворяются в разбавленной соляной кислоте. Это вызвано тем, что произведение растворимости сульфидов сурьмы, мышьяка и олова гораздо меньше, чем у сульфидов катионов третьей группы. Оно настолько мало, что легко достигается даже при таких малых концентрациях  $S''$ , которые дает в подкисленном растворе сероводород.

Для обеспечения количественного осаждения сульфидов 4-й и 5-й групп и полного отделения от них элементов третьей аналитической группы, решающее значение имеет концентрация кислоты в анализируемом растворе.

Сначала экспериментально, а потом и теоретически, с помощью правила произведения растворимости и теории электролитической диссоциации было подтверждено, что кислотность при осаждении катионов IV группы в виде сульфидов должна быть  $0,3N$ . При такой концентрации кислоты, диссоциация сероводорода, настолько уменьшается, что обеспечивается осаждение в виде сульфидов лишь катионов IV и V групп. Если кислотность раствора будет меньше чем  $0,3N$ , тогда вместо сульфидов четвертой и пятой групп, будут осаждаться некоторые сульфиды катионов третьей группы ( $ZnS$ ,  $NiS$  и  $CoS$ ). Присутствие кислоты необходимо также и для коагуляции сульфидов катионов четвертой и пятой групп, которые склонны к образованию коллоидных растворов ( $CoS$ ,  $CdS$ ,  $As_2S_3$  и др.). Для предотвращения образования коллоидных растворов некоторых сульфидов, осаждение проводят из подогретого до  $70^{\circ}$  раствора. При этом вследствие уменьшения растворимости  $H_2S$ , возможно неполное осаждение эле-

ментов четвертой и пятой групп. Поэтому рекомендуем в конце осаждения разбавить раствор холодной водой и добавочно пропустить сероводород. Разбавление раствора понижает концентрацию водородных ионов, что необходимо для полного осаждения кадмия и олова.

Осаждение в кислой среде катионов V группы сдвигает равновесие диссоциации соединений сурьмы, олова и мышьяка в сторону образования катионов названных элементов. Таким образом в растворе концентрация катионов четвертой группы достигает той величины, которая необходима для образования сульфидов, при действии сероводорода.

б) Отделение сурьмы от элементов четвертой аналитической группы

Отделение сурьмы от больших количеств металлов IV аналитической группы производится переводением ее в тиосоли. Для этого осадок сульфидов катионов IV и пятой групп обрабатывают полисульфидом аммония /натрия/. При этом растворяются сульфиды катионов пятой группы, с образованием сульфосолей мышьяка, сурьмы и олова, а сульфиды катионов 4-ой группы остаются в осадке.

Выделение малых количеств сурьмы при больших содержаниях свинца или меди проводят соосаждением сурьмы с двуокисью марганца из слабо азотнокислого раствора. (14)

в) Отделение сурьмы от элементов 5-ой группы (от  $A_5$  и  $S_5$ ) и от некоторых других элементов.

Из полученных сульфосолей при слабом подкислении раствора

уксусной или соляной кислотой, до покраснения синей лакмусовой бумаги, осаждают при энергичном помешивании сульфиды катионов пятой группы. По окраске полученных сульфидов можно судить о присутствии того или другого катиона.<sup>(29)</sup> При отделении сурьмы от элементов 5-ой группы наибольшие трудности возникают при разделении сурьмы и мышьяка.

Как видно, главным компонентом затрудняющим определение сурьмы, является мышьяк. Так как в большинстве случаев его приходится отделять, что сильно усложняет анализ.<sup>(30)</sup>

Отделение мышьяка от сурьмы осуществляется следующими приемами:

1. Осаждением мышьяка сероводородом из сильно-солянокислой среды.
2. Отгонкой треххлористого мышьяка.
3. Выделением мышьяка гипофосфитом натрия/кальция/ из раствора содержащего 50% /по объему/ соляной кислоты.<sup>(31)</sup>
4. Разделением мышьяка и сурьмы органическими реактивами.

При осаждении мышьяка сероводородом из солянокислого раствора концентрации 2:1, трехвалентная сурьма не осаждается сероводородом. Однако присутствие значительного количества меди, частично осаждающейся в этих условиях в виде сульфида, вызывает соосаждение сульфида сурьмы.<sup>(32)(33)</sup>

Бемиш и Макбрайт<sup>(34)</sup> указывают, что для осаждения сернистой сурьмы Гальярди и Пилец рекомендуют тритиоугольную кислоту. При этом получается оранжевая и черная модификация сульфида сурьмы, при чем последняя дает более точные результаты. Отме-

чено также преимущество этого реактива перед сернистым водородом; так например, тритиоугольной кислотой осаждение сернистой сурьмы проходит более быстро чем при осаждении сероводородом.

Для отделения сурьмы от мышьяка и олова рекомендуется также применение тиоформаида.<sup>(35)</sup> Реагент применяется в виде 10%-го водного раствора. Разложение его вызывает образование сероводорода, в момент выделения сульфиды быстро выпадают в хорошо фильтруемой форме.

Из 6*N* по *нск* раствора при 70° тиоформаид осаждает  $As_2S_5$ . Последний отфильтровывают; в фильтрате, после нейтрализации аммиаком и добавлении щавелевой кислоты, осаждают раствором тиоформаида<sup>(36)</sup>  $Sb^{5+}$ .

Наилучшим методом отделения мышьяка от остальных элементов является перегонка его в аппарате Ледебурра. Перегонку производят из солянокислого раствора содержащегося весь мышьяк в трехвалентной форме.<sup>(37)(38)(39)</sup> При этом способе отделения мышьяка, если отгонка проводится при соблюдении требуемых условий, сурьма может улетучиваться лишь в незначительных количествах, чем можно пренебречь, если перегонять из разбавленного раствора / солей этих элементов/ и температуру пара держать ниже 108°.

Удаление мышьяка из раствора содержащего сурьму, можно проводить также более простым методом. Например, добавлением винной кислоты к анализируемой смеси/ в количестве 3г./ для перевода сурьмы в прочное комплексное соединение не разлагающееся при кипячении и удаляя мышьяк полностью в виде летучего  $AsCl_3$ . Рекомендуют<sup>(40)</sup> также добавление 3г. хлористого натрия, что значительно ускоряет улетучивание/ вместо 2,5 часов достаточно 1,5 часа/.

Особенно интересно восстановление мышьяка до металла гипофосфитом калия/ или натрия /, что основано на восстановлении его в солянокислом растворе. При этом мышьяк выделяется в виде темнокоричневых хлопьев, медь, железо, сурьма и олово остаются в растворе. Преимуществом этого метода помимо его простоты и точности, является возможность применения его в присутствии больших количеств сурьмы. (33)

с) НЕДОСТАТКИ МЕТОДА ОТДЕЛЕНИЯ СУРЬМЫ  
СЕРОВОДОРОДОМ И ПОИСКИ ДРУГИХ МЕТОДОВ

Общеизвестный классический сероводородный метод отделения металлов с давних пор и до настоящего времени считается единственным средством отделения сурьмы от многих элементов. Но при осаждении сероводородом имеет место ряд побочных явлений в результате чего не удается получение чистых осадков, они бывают загрязнены теми элементами, которые в данных условиях должны были остаться в растворе.

Возможность успешного разделения и определения большого числа металлов в виде сульфидов, а также использование последних в качестве коллекторов привлекает к ним большое внимание исследователей. Однако при разделении металлов сероводородом осадок сульфидов захватывает и те элементы, которые при данных условиях должны бы были остаться в растворе. (41)  
Поэтому осадки бывают загрязнены, вследствие последующего осаждения ряда сульфидов, что часто вызывает ошибки в анализе. (42)(43)64

О недостатках отделения металлов сероводородом Э.А. Остроумов и Г.С. Масленникова<sup>(45)</sup> пишут следующее: " Общеизвестный метод выделения сульфидов металлов при помощи сероводорода имеет целый ряд недостатков. Так например : 1) для получения сероводорода требуется специальная аппаратура, 2) очень большое количество газа теряется в воздухе при его пропускании в кислый раствор, что создает неприятные условия для работы, 3) сульфиды металлов при фильтровании имеют большую склонность к окислению в результате которого образующиеся сульфаты металлов вновь переходят в раствор." Предусматривая перечисленные недостатки, авторы предлагают новый метод осаждения сульфидов основанный на использовании  $H_2S_4$ . Этот реактив представляет собой маслообразную жидкость с запахом сероводорода и камфоры. В слабокислом растворе солей металлов при слабом нагревании означенный реактив очень быстро выделяет сульфиды в виде плотного осадка. Выделенные таким образом сульфиды практически не окисляются на воздухе.<sup>(45)</sup>

Доббинс, Маркгам и Эдвардс<sup>(46)</sup>, отмечая положительные стороны применения газообразного сероводорода как осадителя металлов подчеркивают недостатки этого метода. Использование сероводорода в лабораторной практике в том виде, как он обычно практикуется связано с большими трудностями и требует много времени, а в качестве осаждающего реактива применение крайне мало растворимого газа не эффективно. Принимая во внимание трудоемкость выполнения сероводородного метода его отрицательные стороны, вышеназванные авторы предложили

схему анализа катионов с использованием некоторых органических соединений, а именно: 8- гидрооксихинолина купферона нитрозо  $\beta$  - нафтаола и некоторых других соединений.

5. Разделение сурьмы и мышьяка  
безсероводородными методами.

а) С применением ионно-обменных смол.

В виду того, что существующий сероводородный метод отделения сурьмы имеет целый ряд недостатков, громоздкий и сложен при выполнении, перед исследователями возникла необходимость изыскания других более удобных и совершенных методов отделения сурьмы от других сопутствующих элементов.

Ю.Ю. Лурье и Н.А. Филиппова<sup>(47)(48)</sup> отмечают, что при помощи органолитов можно выделить сурьму отделив ее от всех элементов, образующих основные гидроксиды / железо, медь / и от мышьяка, который в виде арсенит иона остается с другими анионами.

М.Н. Зверева и Е.А. Дмитриева, основываясь на различной степени поглощения анионитом хлоридных комплексов мышьяка / III /, сурьмы / III / и олова / IV /, рекомендуют разделение этих катионов с помощью анионита ЭЭЭ - 10П.<sup>(49)</sup>

б) Органическими реактивами

Как известно в течении последних лет широко внедрен в

аналитическую практику инструментальный метод анализа. Но каким бы точным самым по себе методом мы не пользовались для определения данного химического элемента полярографическим, спектроскопическим, колориметрическим и другим - требуется предварительно проделать длинный ряд аналитических операций. <sup>(50)</sup> Таким образом все инструментальные методы в значительной мере зависят от чувствительных химических методов выделения и селективного отделения некоторых химических элементов при помощи органических реактивов. <sup>(51)</sup>

Успехи всех разделов химии непрерывно оказывают влияние на методы химического анализа. <sup>(52)</sup>

Развитие органической химии благодаря разработке теории строения органических соединений А.М. Бутлеровым <sup>(53)</sup> и комплексных соединений А.Вернером <sup>(54)</sup> стало плодотворной почвой на которой зародилось новое направление аналитической химии с применением органических реактивов.

Органические реактивы применялись в аналитической химии давно, однако широкое распространение они получили только за последние годы. <sup>(55)</sup>

В книге Комарь <sup>(56)</sup> " Основы качественного химического анализа " указано, что " Изучение органических реактивов, предназначенных для открытия и определения металлов - ионов, было начато русскими учеными М.А.Ильинским и Л.А.Чугаевым. Советские химики В.И.Кузнецов, А.П.Терентьев, Л.М.Кульберг, И.М.Коренман и многие другие, используя теорию строения А.М.Бутлерова и развивая идеи Чугаева и Ильинского продолжили

планомерное изучение зависимости между строением органических веществ и их способностью давать реакции с различными неорганическими ионами, начали научно обоснованный синтез органических реактивов и создали множество новых реактивов, уже оправдавших себя на практике."

Значение органических реактивов особенно велико для проведения специфических реакций. (57)

С открытием Л.А.Чугаевым реакций на никель с диметилглиоксимом стало известно, что внутри- комплексные соли некоторых органических веществ с ионами металлов могут быть широко использованы для чувствительных и избирательных аналитических определений.

Реакция предложенная Чугаевым на никель до настоящего времени остается в известном смысле идеальной. Благодаря интенсивной окраске нерастворимости и исключительной чистоты никелевой соли, реакция эта легла в основе чувствительного метода обнаружения и количественного определения никеля. Реактив высоко специфичен и в этом его важнейшее достоинство"

" Реакция на никель с диметилглиоксимом впервые сделала очевидным, что в великом изобилии органических соединений заложена возможность далеко идущего упрощения трудных аналитических методов разделения, путем использования специфически действующих органических реактивов." (52)

Блестящие исследования наших соотечественников Ильинского и Чугаева явились основой теории и практики нового направления аналитической химии- применения органических реак-

тивов в неорганическом анализе.

В настоящее время в аналитической химии широко применяются органические реактивы, которые вследствие специфичности позволяют определять многие элементы в присутствии других. Вместе с этим реактивы дают возможность простого и быстрого разделения металлов.<sup>(58)</sup> Благодаря этому органические реагенты успешно применяются во всех разделах аналитической химии.<sup>(59)</sup> 1) в качестве чувствительных реактивов, дающих осадки или цветные реакции с ионами различных металлов, 2) в качестве различных комплексообразователей, и 3) при приготовлении буферных растворов для регулирования концентрации водородных ионов. Широкое значение имеют органические соединения, могущие служить защитными коллоидами при получении стойких зольей нерастворимых металлических солей для целей колориметрии.<sup>(52)</sup>

Для решения многих научных вопросов органические реактивы являются совершенно незаменимыми. С помощью этих реактивов можно открыть и определить такие малые концентрации элементов, которые нельзя обнаружить другими химико-аналитическими методами.<sup>(60)</sup>

Такое общепризнанное достоинство многих органических осадителей является следствием удачного сочетания в их молекуле функциональных реагирующих группировок с другими составными частями органической молекулы. Части могущие существенно улучшить качество осадителей, например в направлении уменьшения растворимости образующихся соединений путем увеличения молекулярного веса реагента введением индифферентных заместителей.<sup>(61)</sup>

С применением органических реактивов было получено большое количество чувствительных цветных реакций на различные металлы. (62)

Многие органические реактивы, дающие возможность выделить и определить тот или иной элемент в присутствии других элементов или группы из нескольких элементов, например купфферон, о- оксихинолин, хинализарин, дифенилкарбазид и т.д. перекочевали из исследовательских институтов в заводские лаборатории и стали обычными рядовыми реактивами в аналитической практике. (63) (64)

Наряду с этим известны комплексообразователи, представляющие собой разные органические соединения, содержащие группу ОН. (65) К этой группе комплексообразователей относится ализариновый красный С, представляющий собой натриевую соль 1,2-диоксиантрахинон-3-сульфоокислоты, оранжево-желтые кристаллы, иглы или порошок того же цвета, получают сульфированием ализарина.

Ализариновый красный С известен также под названием " ализарина S ". Ализариновый красный С образует с ионами многих металлов окрашенные соединения-" лаки", что используется для цветных реакций и колориметрического определения циркония, тория, алюминия, (66) титана, галия, бора и бериллия. (67)(68)

Ализарин S важнейший представитель антрахиноновых красящих веществ. Как краситель ализарин так же давно известен, как и индиго. Ряд данных говорит о том, что он был известен древним индусам, египтянам и персам. До 1868 г. этот краси-

тель добывали исключительно из корней марены, а с 1868 г., когда Гребе и Либерман открыли синтез ализарина, он стал готовиться синтетически и культура марены была оставлена.<sup>(69)(70)</sup>

В настоящее время ализарин утратил свое техническое значение, так как он постепенно вытесняется особопрочными азокрасителями.<sup>(70)</sup> Зато, как химический реагент он широко применяется в аналитической химии.

Ализарин  $S$  реагирует с солями индия с образованием комплексного соединения, окрашенного в красный цвет. На основе этого, исследуя реакцию индия с ализаринсульфонатом натрия Л.С. Сердюк указывает на возможность использования ализарина для фотометрического определения индия.<sup>(71)</sup>

Т.Н.Назарчук отмечает, что в отличие от большинства других ализариновых лаков соединение молибдата с ализарином  $S$ , образуется в кислой среде и окрашенное в коричнево-красный цвет, хорошо растворимо в воде. Яркая окраска соединения и его растворимость в воде дают возможность использовать реакцию образования соединения молибдата с ализарином для колориметрического определения молибдена.<sup>(72)</sup>

Ализарин  $S$ , вместе с другими органическими реактивами, был предложен для фотометрического определения бора.<sup>(73)(74)</sup>

Ализарин  $S$  применяется также для фотометрического определения циркония, который образует лак при высокой кислотности.<sup>(75)</sup> Ализарин  $S$  применяется для фотометрического определения циркония в магниевых сплавах.<sup>(76)</sup>

Д.Сарма и В.Рахава Рао в своей статье<sup>(77)</sup> отмечают, что Бек предложил отделение скандия и тория от редких земель путем осаждения посредством 2,5%-го раствора ализарина с с последующей обработкой 30%-ной уксусной кислотой. Сами они разработали условия для весового и колориметрического определения тория после осаждения ализарином с.

В.Л. Хухия и Т.В.Арешидзе установили, что с помощью ализарина с возможно количественное разделение сурьмы и мышьяка.<sup>(78)</sup>

Известны несколько органических соединений применение которых дает возможность разделения сурьмы и мышьяка.

Купферон, нашедший широкое применение в химическом анализе, был использован для определения сурьмы. Этот реактив осаждает трехвалентную сурьму  $Sb(CuP)_3$  почти полностью из слабокислого раствора, тогда как ни одна форма соединения мышьяка, а также пятивалентная сурьма не осаждаются купфероном ни при каких условиях.<sup>(79)</sup>

Для количественного выделения сурьмы М.Л.Попов<sup>(80)</sup> использовал предложенный В.И.Кузнецовым<sup>(81)(17)</sup> реагент на сурьму-метилвиолет.

Высокая специфичность метилвиолета, как реактива на сурьму достигается с помощью нитрит-иона, причем сурьма должна присутствовать исключительно в виде гексахлорантимонат-иона.<sup>(17)(80)(80)</sup>

## 6. Методы определения сурьмы

Сурьма в зависимости от ее содержания в исследуемом объекте определяется колориметрическим, объемным и весовыми методами.<sup>(24)(10)(30)(72)(82)</sup>

а) Колориметрические методы определения  
сурьмы

Для определения малых количеств сурьмы в настоящее время применяются следующие колориметрические методы: (17)

1. Пиридин-иодидный метод. Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет, растворимого в воде, комплексного соединения иодида сурьмы / III / с пиридином

Цветная реакция  $Sb^{+++}$  с иодистым калием и пиридином чувствительнее, чем окрашивание от образования  $Sb_2S_3$  на основе образования которого был разработан колориметрический метод определения сурьмы. (83) Полнота и устойчивость окраски зависят от концентрации серной кислоты и иодида калия. При разбавлении водой соединения сурьмы гидролизуются и окраска исчезает. (13) При значительном содержании мышьяк мешает определению и его осаждают гипофосфитом или сероводородом предварительно повысив соответственно концентрацию соляной кислоты. Если мышьяка мало его не выделяют. Железо и медь, следует восстановить гидразином или гипофосфитом, так как при последующем выделении сурьмы она на медной фольге не осаждается до тех пор пока все железо не будет восстановлено.

2. Иодидный метод. (24)

При добавлении к раствору соли сурьмы / III / избыточного количества иодида калия получается желтое комплексное соеди-

нение  $K_2SbO_4$ . Присутствие трехвалентного железа мешает определению, его восстанавливают добавлением раствора тиомочевинны или аскорбиновой кислоты. Умеренные количества меди и мышьяка не оказывают влияния на определение. Висмут образует окрашенное соединение.

### 3. Метод с кристаллическим фиолетовым или метиловым фиолетовым.

Лучшие результаты при определении малых количеств сурьмы получаются с метилвиолетом. Реакция сурьмы с метилвиолетом была предложена В.И.Кузнецовым.<sup>(17)</sup> На основе этой реакции ряд авторов<sup>(84)(85)</sup> разработали метод колориметрического определения сурьмы в рудах и других материалах. В солянокислом растворе с метилвиолетом анион  $SbCl_6^-$  образует интенсивно окрашенное в фиолетовый или синий цвет соединение. Сам же краситель в этих условиях не дает фиолетовой окраски. Окрашенное соединение сурьмы легко извлекается толуолом или бензолом. Реакцию с метилвиолетом дает только анион  $SbCl_6^-$ , другие формы пятивалентной сурьмы этой реакции не дают. Окисление<sup>(17)(86)</sup> до  $SbCl_6^-$  предварительно восстановленной хлористым оловом до  $Sb^{III}$ <sup>(17)(86)</sup> производится нитритом натрия в среднем примерно  $6N$  по  $HCl$ . Избыток окислителя разрушают мочевиной или гидроксиламином. Количественное извлечение окрашенного соединения толуолом достигается при концентрации соляной кислоты 1 : 8. Определение сурьмы метилвиолетом производится в присутствии значительных количеств железа, меди, мышьяка и других мешающих элементов.

Ю.Ю.Лурье и Н.А.Филиппова,<sup>(87)</sup> изучая возможность определения малых количеств сурьмы в олове двумя различными ме -

тодами / с иодистым калием и метилфиолетом/ установили, что непосредственное колориметрическое определение сурьмы в олове иодистым калием, в присутствии фосфорной кислоты, не удается, так как олово в этих условиях дает желтую окраску. Определение малых количеств сурьмы невозможно, особенно в присутствии висмута. Авторы разработали колориметрический метод определения сурьмы с метиловым фиолетовым в присутствии олова, метод позволяет определять, как десятые, так и тысячные доли процента сурьмы.

Из всего вышесказанного можно заключить, что определение сурьмы с применением метилфиолета имеет некоторые преимущества перед другими методами.

#### 4 Метод образования молибденовой сини. (26)

По этому методу, определение сурьмы производят измерением интенсивности синей окраски образующейся при взаимодействии сурьмы с фосфомолибденовым реактивом в сернокислой среде. Присутствие висмута не влияет на определение, а железо, даже в малых количествах, оказывает существенное влияние; поэтому сурьму предварительно выделяют на медной фольге.

А.И.Кокорин и Н.А. Полотебнова (88) предложили реакцию на сурьму с кремне-молибденованадиевой и германо-молибденованадиевой кислотами, что по опыту авторов выгодно отличается от реакции с фосфомолибденовой кислотой, так как протекает на холоду и при высокой кислотности исследуемого раствора.

#### 5 Родаминовый метод. (24)

Этот метод основан на реакции сурьмы / V / с родамином

в минеральноокислом растворе в присутствии хлоридо<sup>н</sup>ов (89)

Определению мешает мышьяк / больше 1 мг. /. Окисление сурьмы / III / в ион  $SbCl_6'$  производится в 6N солянокислом растворе с помощью сульфата  $Ce(IV)$  который действует быстрее всех окислителей. Так как  $Ce(SO_4)_2$  дает с родамином окрашенные продукты, избыток его удаляется посредством *солянокислого гидроксилamina*.

$Sb^{5+}$  при этом не восстанавливается.  $SbCl_6'$  медленно гидролизуется даже в 6N солянокислом растворе с образованием соединения  $Sb(OH)Cl_5$  которое уже не реагирует с родамином .

Поэтому реагент надо добавлять сейчас же после окисления сурьмы (90)

В.А. Назаренко и Н.В.Лебедева, (91) изучая реакции различных катионов с девяти-замещенными триоксифлуорона установили, что реакция сурьмы с этими замещенными представляет значительный интерес, так как позволяет с большой чувствительностью определять  $Sb^{III}$ . Сурьма / III / образует с флуоронами окрашенные осадки. При малой концентрации определяемого элемента, происходит лишь изменение окраски вследствие образования устойчивой коллоидной суспензии окрашенного осадка.

Отделение сурьмы от других элементов, реагирующих с флуоронами, может быть произведено экстракцией эфиром в виде пиридин иодидного комплекса из 8N серной кислоты, содержащей 5% винной кислоты. Эфирный экстракт взбалтывают с 1,0N серной кислотой, при этом сурьмяный комплекс переходит в водную фазу, в которой и производится колориметрическое определение с фенил-флуоронам. Означенным реактивом удается

определять микрограммовые количества сурьмы.

Для фотоколориметрического определения сурьмы в свинце А.И.Кокорин и Р.Д.Козлитина<sup>(92)</sup> предложили предварительное отделение сурьмы от свинца соосаждением с висмутом после добавления уротропина. Выделенная сурьма определяется с фосфоромолибденовой кислотой по прописи, предложенной А.И. Кокориным.<sup>(93)</sup>

Для определения малых количеств сурьмы в ртутных рудах М.Я. Шапиро модифицировал метод Кларка, предложив колориметрический метод определения следов сурьмы в металлах и сплавах, основанный на цветной реакции с пиридином и иодидом.<sup>(94)</sup> В ртутных рудах, где помимо сурьмы и мышьяка надо учесть также присутствие ртути, железа и кремня, метод Кларка не применим. Поэтому М.Я.Шапиро и предлагает разложение пробы 10% серной кислотой с примесью винной кислоты.

Применяя насыщенный раствор серной кислоты для восстановления трехвалентного железа она производила разбавление её не в 10 раз, как это указано у Кларка, а в три раза.

Модифицированный метод Кларка М.Я. Шапиро<sup>(95)</sup> дает возможность определять сурьму в рудах, содержащих ртуть до 8%, железо до 10% и мышьяка до 5% .

Помимо колориметрического известно также полярографическое определение малых количеств сурьмы. При полярографическом определении в испытуемом растворе осаждают сурьму сероводородом, сульфид переводят действием  $\text{Na}_2\text{S}$  в сульфосоль, нейтрализуют соляной кислотой, добавляют гипофосфит в при-

сутствии / катализатора/  $CoCl_2$ , кипятят раствор 5 минут и пропускают в раствор водород. Подготовленный описанным методом раствор- полярографируют. (96)

В тех случаях, когда анализируемая проба содержит очень малые количества сурьмы рекомендуют внутренний электролиз. Метод точен, быстр и не требует особых приспособлений. (97)

### б) Объемные методы определения сурьмы

Для определения сурьмы, когда количество её больше нескольких миллиграммов, наиболее точным методом является объемный метод, при котором трехвалентная сурьма окисляется до пятивалентной сурьмы в серно-солянокислом растворе, перманганатом или броматом калия. (24)

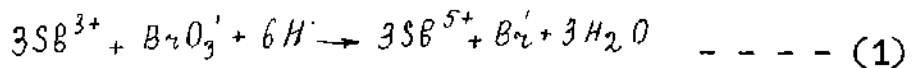
Оба метода равноценны по точности определения и быстроты выполнения.

### Перманганатный метод определения сурьмы

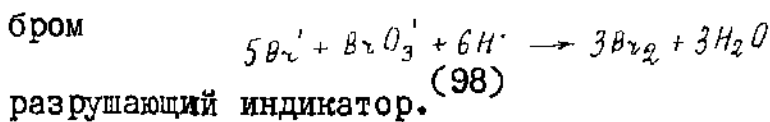
К сернокислому раствору сурьмы добавляют конц.соляную кислоту, доводят объем раствора до 100 мл, нагревают, прибавляют небольшое количество сульфата марганца и титруют 0,1  $N$  раствором  $KMnO_4$  до розового окрашивания. (13) Титрование должно проводиться при  $5-10^0$ . При этом существенное значение имеет присутствие соляной кислоты, так как только при наличии оптимальных количеств её, происходит быстрое и полное окисление сурьмы. (24)

Броматный метод определения сурьмы

К сернокислому раствору, трехвалентной сурьмы, нагретому до выделения паров серной кислоты, прибавляют 20 мл, конц. соляной кислоты, разбавляют водой до 100 мл, нагревают примерно до 50-60° и титруют 0,1 н раствором  $KBrO_3$  в присутствии индикатора -метилоранжа до обесцвечивания индикатора. При этом происходит реакция.



Обесцвечивание раствора происходит потому, что возникший при окислении сурьмы бромид образует с избыточным броматом



При больших количествах сурьмы бром-ионы образуются в достаточном количестве, при малом, концентрация бром-ионов в растворе настолько низка, что выделение брома и разрушение индикатора замедляется. Поэтому для таких случаев к испытуемому раствору рекомендуется добавить 0,10-0, 20 г. бромида калия .(10)

Необходимо производить и глухой опыт.

Как при титровании трехвалентной сурьмы перманганатом, так и при титровании броматом решающее значение имеет кислотность раствора. Если кислотность раствора недостаточна, тогда обесцвечивание индикатора опаздывает, так что опасность перетитрования большая. Необходимо также присутствие

оптимальных количеств соляной кислоты. Если количество соляной кислоты больше  $\frac{1}{5}$ -ой юечного объема, то происходит выделение хлора и результаты будут завышенны.

В присутствии же недостатчного количества соляной кислоты получают низкие результаты, так как при этом выпадает основной хлорид сурьмы.

Для окисления трехвалентной сурьмы применяют также бихромат калия и сульфат церия /IV/.<sup>(98)</sup>

Известно также объемное иодометрическое определение сурьмы в основе которого лежит реакция восстановления пятивалентной сурьмы в трехвалентную при помощи иодистого калия в сильноокислой среде. Выделившийся, в результате этой реакции иод титруют серноватистокислым натрием после прибавления ацетата натрия для снижения рН раствора.<sup>(99)</sup>

Титрованию сурьмы вышеперечисленными объемными методами, мешает трехвалентный мышьяк, двухвалентное железо, и многие катионы в низшей степени валентности, а также восстановитель.<sup>(10)</sup>

Ю.А. Черников и П.А. Колодуб<sup>(100)</sup> разработали объемный метод определения сурьмы броматом или перманганатом в присутствии железа, что избавляет от неприятной работы с сероводородом. По данным авторов при продолжительном нагревании /30 мин./ с серной кислотой до выделения паров ее двухвалентное железо окисляется, до трехвалентного которое же не мешает титрованию. При невысоком содержании мышьяка авторы предлагают удаление его следующим образом: к раствору полученному после разложения пробы серной кислотой, добавляют

соляную кислоту и затем раствор кипятят в течении 10 мин. Этот метод удобен ,упрощая определение сурьмы, но его применение ограничено случаями, когда требуется определить и мышьяк.

Кроме этого необходимо точно регулировать концентрацию реактивов и температуру , так как в противном случае часть сурьмы может быть потеряна.

в) Весовые методы определения

сурьмы

Известны также весовые методы определения сурьмы. (24)(101)

Определение сурьмы в виде сульфида трехвалентной сурьмы или четырехоксида  $Sb_2O_4$  . Но эти методы получили малое распространение.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для разрешения поставленной цели экспериментальная работа в основном проводилась по изысканию такого упрощенного и ускоренного метода отделения сурьмы от мышьяка и других мешающих ее определению элементов, который дал бы возможность провести определение сурьмы в разнотипных сурьмяных рудах, сплавах и продуктах технологической переработки сурьмяных руд.

#### 1. Опыты по определению сурьмы после отделения мышьяка (кипячением солянокислых растворов).

Предварительные опыты определения сурьмы проводили на чистых растворах.

Для приготовления стандартного раствора растворяли 0,5 г. чистой металлической сурьмы в 20 мл. концентрированной серной кислоты при нагревании; полученный раствор переносили в литровую колбу с 20%-ным (по объему) раствором серной кислоты, заполняя ее этим же раствором до метки.

Титрованный раствор трехвалентного мышьяка готовился растворением  $As_2O_3$  в щелочи.

Для определения сурьмы объемным методом необходимо предварительное ее отделение от мышьяка, что можно осуществить разными путями: 1) кипячением солянокислого раствора, 2) отгонкой трехвалентного мышьяка в специальном аппарате и 3) осаждением мышьяка сероводородом в сильно кислой среде. Самым простым методом является удаление мышьяка кипячением

солянокислого раствора.

С целью уточнения условий удаления мышьяка кипячением солянокислого раствора, брали растворы разной концентрации.

Опыты проводили следующим образом: в коническую колбу вводили определенные количества мышьяка ( в виде стандартного раствора арсенита ), добавляли 5(-60 мл *HCl* (1:1), 2-2,5 г. сульфата натрия и после сорока минутного кипячения и полного удаления сернистого газа, горячий раствор оттитровывали 0,1 *N* броматом калия, в присутствии индикатора метилоранжа. Во всех случаях ( в 15 опытах ) расходовалось такое же количество бромата ( а именно 0,1 мл точно столько же сколько расходовалось и на слепой опыт ).

Из этих данных можно заключить, что мышьяк в условиях опыта полностью улетучивается, и следовательно, не может являться препятствием при определении сурьмы.

После этого опыты по определению сурьмы проводились в присутствии мышьяка в условиях, указанных выше. Брали разные количества названных элементов и удаление мышьяка производили при разной продолжительности кипячения солянокислого раствора. Полученные при этих опытах результаты приведены в таблице 1.

Полученные результаты показывают, что кипячением солянокислого раствора можно удалить около 200 мг мышьяка в виде *AsCl<sub>3</sub>* после чего сурьма определяется с удовлетворительной точностью. Но при этом для получения положительных результатов необходимо соблюдать указанную продолжительность кипячения солянокислых растворов.

Как показали опыты при кипячении раствора в течении полтора часа происходит полное удаление мышьяка. При более длительном кипячении раствора происходит потеря сурьмы.

Следующие опыты, по отделению сурьмы от мышьяка, проводили с применением органических реактивов.

Таблица 1

Удаление мышьяка из солянокислых растворов

| Взято<br>Sb <sup>+++</sup><br>мг | Внесено<br>As <sup>5+</sup><br>мг | Найдено<br>Sb <sup>+++</sup><br>мг | Ошибка<br>мг | Примечание         |
|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------|--------------------|
| 1,0                              | 0,38                              | 1,15                               | + 0,15       | Кипячение 35 минут |
| "                                | 3,80                              | 1,09                               | + 0,09       | " 55 "             |
| 2,0                              | 0,38                              | 2,13                               | +0,13        | " 45 "             |
| 2,0                              | 2,5                               | 1,98                               | -0,02        | " 1ч. 50 "         |
| 2,0                              | 9,5                               | 2,03                               | + 0,03       | " 50 "             |
| 10,0                             | 19,0                              | 11,50                              | + 1,50       | " 35 "             |
| "                                | "                                 | 9,19                               | - 0,81       | " 1ч. 45 "         |
| 50                               | 19,0                              | 34,09                              | -15,91       | " 2ч. 30 "         |
| "                                | "                                 | 49,92                              | - 0,08       | " 1ч. 50 "         |
| "                                | "                                 | 51,13                              | + 1,13       | " 1ч. 30 "         |
| "                                | "                                 | 48,70                              | 0,30         | " 1ч. 30 "         |
| "                                | 199,0                             | 51,13                              | + 1,13       | " 1ч. 30 "         |
| "                                | "                                 | 46,27                              | - 3,73       | " 1ч. 55 "         |

Из органических соединений, предложенных для выделения сурьмы по литературным данным, наиболее перспективным считается применение метилвиолета.

М. Попов<sup>(80)</sup>, применивший этот реактив для определения сурьмы, находит исключительную сходимость полученных результатов с данными сероводородного метода.

С целью изучения возможности применения метилвиолета для определения сурьмы в присутствии мышьяка, нами были проведены многочисленные опыты.

Для опытов брали стандартные растворы этих элементов и сурьму выделяли метилвиолетом в условиях разработанных М. Поповым. Определение же сурьмы проводили не колориметрически, как это делал Попов, а объемным броматным методом.

Результаты исследования получились неудовлетворительными.

Во всех опытах, как в отсутствии мышьяка, так и в его присутствии, получали значительно заниженные результаты.

Литературные данные,<sup>(79)</sup> касающиеся возможности осаждения трехвалентной сурьмы купфером, (пятивалентная сурьма и мышьяк этим реактивом не осаждаются) — представляют интерес для использования купферона при выделении сурьмы.

Для выяснения вопроса, количественного осаждения трехвалентной сурьмы купфером, брали различные количества ее стандартного раствора и в слабнокислой среде осаждали сурьму постепенным добавлением 6%-го раствора купферона, при постоянном помешивании. Осадок отфильтровывали через фильтр с синей лентой, промывали осадок несколько раз водой, к которому было добавлено раствор купферона. Полученный осадок переносили в кругло-

донную, с длинной шейкой колбу и обрабатывали концентрированной серной кислотой при нагревании до полного обесцвечивания раствора. Раствор после охлаждения переносили в конусообразную колбу с водой, прибавляли концентрированный раствор соляной кислоты с таким расчетом, чтобы получился приблизительно 30%-й раствор. Солянокислый раствор титровали 0,1N-ным раствором бромата калия в присутствии метилоранжа. Результаты анализа сведены в таблице 2.

Таблица 2.

Броматометрическое определение сурьмы после ее выделения купфером.

| №№<br>п/п | Взято<br>Sb <sup>+++</sup><br>мг | Найдено<br>Sb <sup>+++</sup><br>мг | Ошибка |
|-----------|----------------------------------|------------------------------------|--------|
| 1         | 2,5                              | 2,43                               | -0,07  |
| 2         | 7,0                              | 7,30                               | +0,30  |
| 3         | 7,0                              | 6,69                               | -0,31  |
| 4         | 35,0                             | 32,27                              | -2,73  |
| 5         | 35,0                             | 34,7                               | -0,30  |
| 6         | 70,0                             | 68,79                              | -1,21  |
| 7         | 5,0                              | 5,17                               | -0,17  |
| 8         | 50,0                             | 46,27                              | -3,73  |
| 9         | 80,0                             | 77,93                              | -2,07  |

После осаждения сурьмы купфером последняя в фильтрате сероводородом не была обнаружена. Разложение соединения сурьмы с купфером серной кислотой чрезвычайно трудно и длительно поэтому для ускоренного метода такой ход определения оказывается мало пригодным.

2. Опыты по изучению возможности применения ализарина С для отделения сурьмы от мышьяка.

Из литературы известно, что органические ароматические соединения, содержащие гидроксильные группы в ортоположении, пирокатехин, пирогаллол, <sup>(19)</sup> нитропирокатехин, нитрозо-пирокатехин, ализарин, азокрасители <sup>(20)</sup> триоксифлуорон <sup>(21)</sup> и ализарин С, образуют с  $Sb^{+++}$  малорастворимые осадки. Специфичность реакции в сильной степени зависит от  $pH$  раствора. <sup>(19)</sup>

Из опробованных нами наиболее доступных органических реактивов реагирующих с сурьмой, наилучшим оказался ализарин сульфонат натрия (ализарин С).

В литературе имеются лишь общие указания о том, что ализарин С реагирует с сурьмой, вызывая появление окраски <sup>(20)</sup> или осадка. <sup>(19)</sup> Относительно применения этого реактива для количественного определения сурьмы от остальных элементов данных мы не нашли.

Мы задались целью подробно изучить реакцию взаимодействия сурьмы с ализарином С, для ее использования при количественном выделении сурьмы в присутствии мышьяка и других сопут-

ствующих элементов.

Так как в литературе мы не нашли указаний относительно применения ализарина и ализарина С для этой цели, то понятно перед нами стала задача изучения ряда вопросов, в связи возможности его применения для количественного осаждения сурьмы:

1. Оптимальная среда раствора в котором происходит осаждение сурьмы ализарином С.
2. Концентрация осадителя и другие условия осаждения: температура раствора при осаждении, продолжительность перемешивания и отстаивания осадка.
3. Подбор промывной жидкости для ализарината сурьмы,
4. Установление нижнего предела осаждения сурьмы
5. Точность количественного выделения ализарината сурьмы,
6. Влияние посторонних ионов на полноту осаждения,
7. Возможность отделения от мышьяка при разных их соотношениях.

В статье " Основы действия органических реагентов применяемых в неорганическом анализе" В.И.Кузнецов<sup>(102)</sup> пишет:

" Важнейшая особенность реагентов заключается в том, что их действие очень сильно зависит от  $pH$  среды и должно рассматриваться во взаимосвязи с ней". Действительно наши предварительные опыты показали, что ализаринат сурьмы растворяется как в кислой, так и в щелочной среде.

С целью установления кислотности среды для количественного выделения ализарината сурьмы производили потенциметрическое измерение  $pH$  испытуемого раствора при каждом осаждении сурьмы. Результаты этих измерений приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние рН среды на выделение ализарината  
сурьмы

| №<br>п/п | Взято<br>Sb <sup>+++</sup><br>мг | рН<br>раствора | Получено<br>Sb <sup>+++</sup><br>мг | Ошибка<br>мг | Примечание           |
|----------|----------------------------------|----------------|-------------------------------------|--------------|----------------------|
| 1        | 5                                | 0,48           | -                                   | -            | сурьма не осаждается |
| 2        | "                                | 1,69           | 4,87                                | -0,13        |                      |
| 3        | "                                | 2,79           | 4,87                                | -0,13        |                      |
| 4        | "                                | 2,99           | 4,87                                | -0,13        |                      |
| 5        | "                                | 3,00           | 4,87                                | -0,13        |                      |
| 6        | "                                | 3,10           | 4,87                                | -0,13        |                      |
| 7        | "                                | 3,20           | 4,87                                | -0,13        |                      |
| 8        | "                                | 5,56           | 3,95                                | -1,05        |                      |
| 9        | "                                | 5,80           | -                                   | -            | сурьма не осаждается |
| 10       | "                                | 11,28          | -                                   | -            |                      |

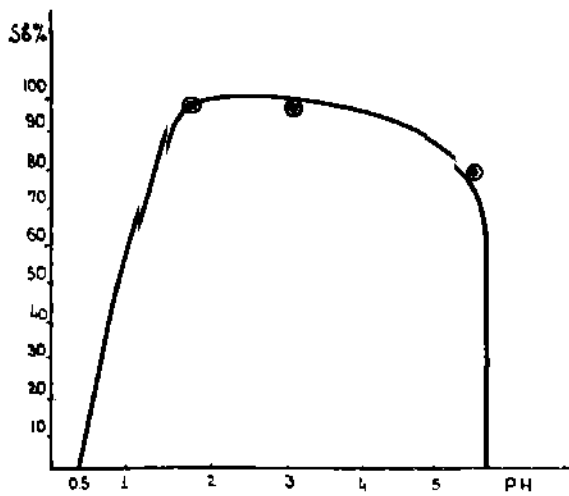


Рис.1. Влияние pH среды на выделение сурьмы ализарином С

При всех опытах, приведенных в таблице 3, для осаждения сурьмы было добавлено по 15-16 мл раствора ализарина С. На основании этих данных графическое выражение взаимосвязи действия ализарина С и  $pH$  среды дает следующую картину рис.1.

Как видно из полученных данных ( таб.3 и рис.1), осаждение следует вести в интервале  $pH$  1,69- 3,2. При значениях  $pH$  0,48 и 5,55 ализарин С не образует осадка с сурьмой.

Многочисленные опыты показали, что нижеприведенный ход определения дает приемлемые результаты.

а) Подбор промывного раствора для ализарината сурьмы

В процессе хода анализа было выяснено, что отфильтрованный осадок ализарината сурьмы при промывании разбавленными растворами сульфата натрия склонен к пептизации и к образованию коллоидных растворов проходящих сквозь фильтры. Возникла необходимость проведения опытов по изысканию подходящей, не действующей на осадок, промывной жидкости.

В результате многочисленных поисков остановились на растворе сульфата натрия, проверив разные его концентрации.

Исследования проводили следующим образом: для каждого опыта брали определенное количество сурьмы, в виде стандартного раствора, осаждали его ализарином С и после фильтрования и промывания осадка раствором сульфата натрия разной концентрации, определяли сурьму броматометрическим методом в осадке и фотоколориметрическим методом/с применением метилвиолета/ в фильтрате и промывных водах.

Полученные при этом результаты приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4.

Промывание ализарината сурьмы раствором сульфата натрия разной концентрации.

| № №<br>п.п. | Взято<br>г <sup>г</sup> мг | Осадок про-<br>мывался<br>раствором<br>сульфата<br>натрия % | Получено<br>г <sup>г</sup> мг | Ошибка<br>мг | Получено г <sup>г</sup> мг |                      |
|-------------|----------------------------|---|-------------------------------|--------------|----------------------------|----------------------|
|             |                            |   |                               |              | в филь-<br>трате           | в промывных<br>водах |
| 1           | 2,5                        | 1   | 0,85                          | -1,65        |                            |                      |
| 2           | 5,0                        | "   | 1,58                          | -3,42        |                            |                      |
| 3           | 2,5                        | 2   | 1,58                          | -0,92        |                            |                      |
| 4           | "                          | 4   | 1,89                          | -0,61        |                            |                      |
| 5           | "                          | 6   | 2,43                          | -0,07        |                            |                      |
| 6           | 5,0                        | 7   | 3,78                          | -1,22        |                            |                      |
| 7           | "                          | "   | 3,96                          | -1,04        |                            |                      |
| 8           | "                          | 10  | 4,20                          | -0,80        |                            |                      |
| 9           | "                          | 7+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                           | 4,57                          | -0,43        | 0,06                       | 0,12                 |
| 10          | 10,0                       | 5+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                           | 9,31                          | -0,69        | 0,12                       | 0,20                 |
| 11          | "                          | "+" "   | 9,44                          | -0,56        |                            |                      |
| 12          | "                          | 14  | 9,50                          | -0,50        |                            |                      |
| 13          | "                          | "   | 9,74                          | -0,26        |                            |                      |
| 14          | "                          | "   | 9,09                          | -0,91        | 0,05                       | 0,01                 |
| 15          | "                          | 2,5+ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         | 9,13                          | -0,87        | 0,045                      | 0,40                 |
| 16          | 2,5                        | 14  | 2,43                          | -0,07        |                            |                      |
| 17          | 5,0                        | "   | 4,87                          | -0,13        |                            |                      |
| 18          | "                          | "   | 5,17                          | +0,17        |                            |                      |
| 19          | "                          | "   | 4,87                          | -0,13        |                            |                      |
| 20          | 10,0                       | "   | 10,34                         | +0,34        | 0,08                       | 0,01                 |
| 21          | 2,5                        | 16  | 2,43                          | -0,07        |                            |                      |

Таблица 5

Содержание сурьмы в ализаринате сурьмы, в фильтрате и в промывных растворах от ализарината сурьмы

| № П | Взято<br>ЗС<br>МГ | Найдено<br>ЗС<br>МГ | Ошибка<br>МГ | Найдено сурьмы мг                 |                       | Осадок промывался раствором сульфата натрия % |
|-----|-------------------|---------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------|---|
|     |                   |                     |              | в фильтрате от ализарината сурьмы | в промывных растворах |   |
| 1   | 13,08             | 12,60               | -0,48        | 0,02                              | 0,06                  | 5   |
| 2   | "                 | 12,48               | -0,60        | 0,03                              | 0,04                  | "   |
| 3   | "                 | 12,54               | -0,54        | 0,04                              | 0,08                  | "   |
| 4   | "                 | 12,69               | -0,39        | 0,03                              | 0,07                  | "   |
| 5   | "                 | 12,66               | -0,42        | 0,02                              | 0,09                  | "   |
| 6   | "                 | 12,96               | -0,12        | 0,03                              | 0,12                  | "   |
| 7   | "                 | 12,12               | -0,96        | 0,02                              | 0,07                  | "   |
| 8   | "                 | 12,79               | -0,29        | 0,02                              | -                     | "   |
| 9   | 12,48             | 12,48               | -0,06        | -                                 | 0,05                  | 14  |
| 0   | 26,16             | 25,08               | -1,08        | -                                 | 0,04                  | "   |
| 1   | "                 | 25,14               | -1,02        | -                                 | 0,046                 | "   |
| 2   | "                 | 25,08               | -1,08        | -                                 | 0,038                 | "   |
| 3   | 13,08             | 13,08               | ±0,00        | -                                 | 0,02                  | "   |
| 4   | "                 | 12,66               | -0,42        | -                                 | 0,03                  | "   |
| 5   | "                 | 12,42               | -0,66        | -                                 | 0,04                  | "   |
| 6   | "                 | 12,54               | -0,54        | -                                 | 0,046                 | "   |

Как видно из этих данных разбавленные растворы сульфата натрия (1-10%) пептизируют ализаринат сурьмы, следовательно их нельзя применять в качестве промывных растворов.

При промывании ализарината сурьмы 5-7%-ными растворами сульфата натрия слабо подкисленными (по метилоранжу) серной кислотой, получаются удовлетворительные результаты. Так что этими растворами можно промывать ализаринат сурьмы.

Также хорошие результаты получаются при промывании ализарината сурьмы 14-16%-ными растворами сульфата натрия. Но при этом в фильтрате собираются большие количества солей, что усложняет дальнейшие определения. Поэтому мы предпочитаем применять для промывания 5%-ный раствор сульфата натрия подкисленный серной кислотой.

После того, как был подобран соответствующий промывной раствор проводили опыты по осаждению сурьмы ализарином С. из растворов разных концентраций.

В качестве исходного раствора брали стандартный раствор приготовленный из чистой металлической сурьмы.

При проведении опытов брали от 5 до 300 мг сурьмы. При содержании сурьмы выше 50 мг получались объемистые осадки, которые долго не отстаивались. Результаты этих опытов приведены в таблице 6.

Как видно из результатов анализа сурьма при любом содержании ее в растворе, выделяется ализарином С количественно.

Таблица 6

Выделение разных количеств сурьмы ализарином С

| №№<br>ПП | Взято<br>Sg мг | Найдено<br>Sg мг | Ошибка<br>мг |
|----------|----------------|------------------|--------------|
| 1        | 5,0            | 4,87             | - 0,13       |
| 2        | 2,5            | 2,43             | - 0,07       |
| 3        | 5,0            | 4,87             | - 0,13       |
| 4        | 5,0            | 5,17             | + 0,17       |
| 5        | 25,0           | 25,38            | + 0,38       |
| 6        | 40,0           | 40,69            | + 0,69       |
| 7        | 50,0           | 51,13            | + 1,13       |
| 8        | 100,0          | 97,40            | - 2,60       |
| 9        | "              | 103,49           | + 3,49       |
| 10       | 200,0          | 194,32           | - 5,68       |
| 11       | 300,0          | 292,20           | - 7,80       |

б) Пределы концентрации сурьмы, при которой сурьма количественно осаждается ализарином С.

Для установления нижнего и верхнего предела содержания сурьмы, при котором можно проводить осаждение ее ализарином С были проведены опыты с разными количествами сурьмы. Полученные данные приведены в таблице 7. В результате этих опытов

установлено, что сурьма в количестве 1 мг определяется с удовлетворительной точностью, а при осаждении количеств меньше 1-го мг получаются сильно заниженные результаты.

Верхний предел 25-30 мг, более высоких содержаний сурьмы в аликвотной части следует избегать, так как отстаивание и фильтрование объемистого осадка требует много времени.

Таблица 7.

Результаты осаждения разных количеств сурьмы ализарином С

| №№<br>п/п | Взято<br>Sb мг | Получено<br>Sb мг | Ошибка<br>мг |
|-----------|----------------|-------------------|--------------|
| 1         | 0,1            | 0,07              | - 0,03       |
| 2         | 0,2            | 0,12              | - 0,08       |
| 3         | 1,0            | 0,95              | - 0,05       |
| 4         | 1,0            | 0,97              | - 0,03       |
| 5         | 3,0            | 3,07              | + 0,07       |
| 6         | 3,0            | 2,98              | - 0,02       |
| 7         | 20,0           | 19,08             | - 0,92       |
| 8         | 25,0           | 25,90             | + 0,90       |
| 9         | 25,0           | 25,38             | + 0,38       |
| 10        | 40,0           | 40,69             | + 0,69       |
| 11        | 50,0           | 51,13             | + 1,13       |

Убедившись в возможности количественного выделения сурьмы ализарином С, в дальнейшем мы проводили испытания с целью выяснения возможности количественного разделения сурьмы и мышьяка.

в) Разделение сурьмы и мышьяка

ализарином С

Хотя предварительные качественные опыты нам показали, что пентавалентный мышьяк не осаждается ализарином С, но в связи с разрабатываемым способом разделения этих элементов необходимо было более подробно изучить влияние мышьяка на полноту выделения сурьмы. С этой целью брали известные количества сурьмы и мышьяка и при их совместном присутствии производили осаждение сурьмы в выше приведенных условиях с дальнейшим его определением броматом. Для определения мышьяка, фильтрат от сурьмы предварительно обесцвечивали прибавлением 10-12 мг 20%-го едкого натра и 5-10 мг пергидроля. Раствор нагревали до обесцвечивания, после чего мышьяк определялся иодометрически. Результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8.

Выделение ализарината сурьмы ализарином С  
в присутствии  $As^{5+}$

| №<br>п/п | Взято<br>Sb мг | Внесено<br>$As^{5+}$ мг | Н а й д е н о мг |       | О ш и б к а<br>мг |       |
|----------|----------------|-------------------------|------------------|-------|-------------------|-------|
|          |                |                         | Sb               | As    | на Sb             | на As |
| 1        | 5              | 99,7                    | 4,87             | 99,7  | -0,13             | ±0,00 |
| 2        | 5              | 99,7                    | 5,17             | 100,1 | +0,17             | +0,40 |
| 3        | 5              | 99,7                    | 4,93             | 98,3  | -0,07             | -1,40 |
| 4        | 5              | 39,9                    | 4,90             | 39,2  | -0,10             | -0,70 |
| 5        | 5              | 39,9                    | 4,87             | 40,31 | -0,13             | +0,41 |
| 6        | 5              | 39,9                    | 4,93             | 38,81 | -0,07             | -1,09 |

Из этих результатов видно, что пятивалентный мышьяк не мешает полноте выделения сурьмы.

Серия опытов была проведена на изучение влияния трехвалентного мышьяка. Предварительно было выяснено, что ализарин С не осаждает трехвалентный мышьяк.

Разделение сурьмы и мышьяка и их определение в этих опытах производили следующим образом.

Из раствора, содержащего определенные количества сурьмы и мышьяка, осаждали сурьму ализарином С и после растворения ализарината сурьмы в кислоте определяли сурьму броматометрически.

В фильтрате от ализарината сурьмы в смеси с промывной жидкостью, мышьяк определяли следующим образом. К окрашенному фильтрату прибавляли 10 мл концентрированной серной кислоты, разбавляли водой до объема 100-120 мл и в присутствии метилоранжа титровали 0,02 N раствором бромата калия. Полученные при этих опытах результаты сведены в таблице 9.

Таблица 9

Разделение сурьмы и мышьяка  
ализарином С

| №<br>п/п | Взято<br>Sb мг | Взято<br>As мг | Найдено<br>Sb мг | Ошибка<br>на Sb мг | Найдено<br>As 3+ мг | Ошибка на<br>As 3+ мг |
|----------|----------------|----------------|------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| 1        | 2,5            | 2              | 2,55             | +0,05              | 1,99                | - 0,05                |
| 2        | 5,0            | 5              | 4,95             | -0,05              | 5,06                | + 0,06                |
| 3        | 10,0           | 10,0           | 9,80             | -0,20              | 9,75                | - 0,25                |
| 4        | 10,0           | 10,0           | 10,11            | +0,11              | 9,94                | - 0,06                |

Из данных видно, что сурьму можно количественно отделить от трехвалентного мышьяка ализарином С, с последующими определением их броматным способом.

Следовательно выделению сурьмы ализарином С не мешает присутствие в растворе мышьяка.

### 3. Изучение возможности определения мышьяка в фильтрате от ализарината сурьмы гипофосфитом.

К стандартному раствору мышьяка (раствор  $Na_3AsO_3$ ), содержащему столько же ализарина С и сульфата натрия, сколько содержится обычно в фильтрате от ализарината сурьмы, добавляли воды до 100 мл, 100 мл концентрированной соляной кислоты, 0,30 г. сульфата меди и 5 г. гипофосфита натрия. Кипятили 30 минут с обратным холодильником. К выделившемуся мышьяку после охлаждения добавляли бумажную массу и отфильтровывали. Осадок промывали соляной кислотой (1:3), к которому было добавлено на каждые 100 мл 1 г. гипофосфита, а затем 6-7 раз 5%-ным раствором хлористого аммония к промытому металлическому мышьяку добавляли раствор иода из бюретки, в той же колбе в которой производили осаждение, и оставляли на пять минут до полного растворения мышьяка. После этого добавляли, оттитрованный раствором иода, 3%-ный раствор бикарбоната натрия к полученному раствору добавляли из бюретки 0,1 N раствор арсенита натрия до полного обесцвечивания иода, а затем избыток в 2 мл. После этого избыточный арсенит оттитровывали 0,1 N раствором иода в присутствии крахмала. Результаты этих опытов приведены в таблице 10.

Таблица 10.

Выделение мышьяка гипофосфитом в фильтрате  
от ализарината сурьмы

| №<br>п/п | Взято<br><i>As</i><br>мг | Получено<br><i>As</i> мг | Ошибка<br>мг |
|----------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| 1        | 37,87                    | 37,35                    | - 0,52       |
| 2        | "                        | 37,80                    | - 0,07       |
| 3        | "                        | 36,75                    | - 1,12       |
| 4        | "                        | 37,47                    | - 0,40       |
| 5        | "                        | 37,95                    | + 0,08       |

Полученные данные показывают, что в присутствии ализарина С мышьяк количественно можно выделить гипофосфитом. Так что определение мышьяка можно проводить непосредственно в фильтрате.

4. Влияние различных факторов на осаждение  
сурьмы ализарином С

а) Влияние количества осадителя

Для установления влияния ализарина С на полноту осаждения сурьмы, к определенному объему стандартного раствора, добавляли разные количества ализаринового раствора. Изменение общего объема раствора при осаждении ализарината сурьмы вызывало уменьшение концентрации сульфата натрия. Так как для полного осаждения ализарината сурьмы требуется оптималь-

ное количество сульфата натрия приходилось к исследуемому раствору соответственно добавлять сульфат натрия, с целью сохранения постоянства концентрации последнего. Для исследования брали по 20 мл стандартного раствора сурьмы, в котором, после добавления раствора едкой щелочи, для создания слабокислой среды, образовывался сульфат натрия в количестве 10,5 г. Полученный раствор разбавляли до 100 мл и добавляли по 20 мл 0,5% раствора ализарина С. Так как объем раствора при этом увеличивается на 1/5 часть первоначального объема, увеличивали и количество сульфата натрия, прибавляя дополнительно 2,1 г на каждые 20 мл ализарина С. Результаты этих опытов приведены в таблице 11 и на рис. 2.

Таблица 11.

Влияние количества ализарина на  
полноту выделения сурьмы

| №<br>п/п | Взято<br>гв мг | Добавлено<br>0,5% раст-<br>вора ализа-<br>рина мл | Получе-<br>чено гв<br>мг | Ошибка<br>мг | Добавле-<br>но ализа-<br>рина мл | Соотноше-<br>ние гв к<br>ализарину<br>мг |
|----------|----------------|---|--------------------------|--------------|----------------------------------|--|
| 1        | 12,0           | 5,0   | 7,06                     | -4,94        | 25,0                             | 1:2,08                                   |
| 2        | "              | 10,0  | 7,06                     | -4,94        | 50,0                             | 1:4,16                                   |
| 3        | "              | 20,0  | 9,86                     | -2,14        | 100,0                            | 1:8,33                                   |
| 4        | "              | "   | 10,08                    | -2,92        | "                                | 1:8,33                                   |
| 5        | "              | 30,0  | 11,26                    | -0,74        | 150,0                            | 1:12,5                                   |
| 6        | "              | "   | 11,62                    | -0,38        | "                                | 1:12,5                                   |
| 7        | "              | 40,0  | 11,62                    | -0,38        | 200,0                            | 1:16,66                                  |
| 8        | "              | 80,0  | 11,50                    | -0,50        | 400,0                            | 1:33,33                                  |
| 9        | 10,0           | 20,0  | 10,16                    | +0,16        | 100,0                            | 1:10,0                                   |
| 10       | "              | 40,0  | 10,34                    | +0,34        | 200,0                            | 1:20                                     |
| 11       | "              | 60,0  | 10,34                    | +0,34        | 300,0                            | 1:30                                     |
| 12       | "              | 80,0  | 9,98                     | -0,02        | 400,0                            | 1:40,0                                   |
| 13       | 20,0           | 30,0  | 18,62                    | -1,38        | 150,0                            | 1:7,5                                    |
| 14       | "              | 50,0  | 20,15                    | +0,15        | 250,0                            | 1:12,5                                   |
| 15       | "              | "   | 20,27                    | +0,27        | 250,0                            | 1:12,5                                   |

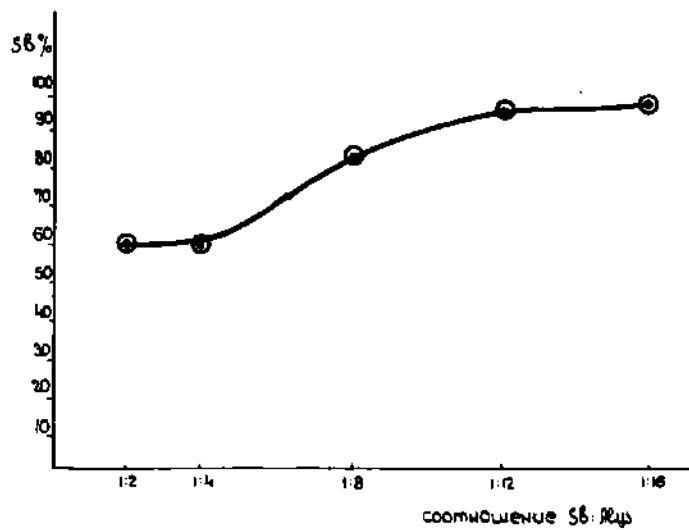


Рис. 2. Влияние количества ализарина на полноту выделения сурьмы ализарином С.

Приведенные данные показывают, что для полного осаждения 10-20 мг сурьмы требуется 10-16-ти кратное количество ализарина С. Данные так же показывают, что избыточное количество ализарина С не уменьшает точности определения сурьмы.

б) Влияние винной и щавелевой кислот

С целью выяснения влияния оксимислот проведены были опыты по определению сурьмы ализарином С в присутствии разных количеств этих кислот. Результаты этих опытов приведены в таблице 12 и 13 и на рис. 3 и 4.

Таблица 12

Влияние винной кислоты на осаждение ализарината сурьмы

| № пп. | Взято<br>Sg мг | Добавлено<br>винной<br>кислоты г | Получено<br>Sg<br>мг | Ошибка<br>мг | Примечание                             |
|-------|----------------|----------------------------------|----------------------|--------------|--|
| 1     | 10,0           | 0,10                             | 9,28                 | -0,72        |  |
| 2     | "              | "                                | 9,74                 | -0,26        | Объемы при<br>опытах были<br>одинаковы |
| 3     | "              | "                                | 9,61                 | -0,39        |  |
| 4     | "              | 0,20                             | 9,10                 | -0,90        |  |
| 5     | "              | "                                | 8,85                 | -1,15        |  |
| 6     | "              | 0,30                             | 8,06                 | -1,94        |  |
| 7     | 10,1           | 1,00                             | 6,11                 | -3,99        |  |
| 8     | "              | 1,00                             | 6,54                 | -3,56        |  |
| 9     | "              | 2,00                             | 5,32                 | -4,78        |  |
| 10    | "              | 3,00                             | 2,95                 | -7,15        |  |
| 11    | "              | 5,00                             | 1,24                 | -8,86        |  |

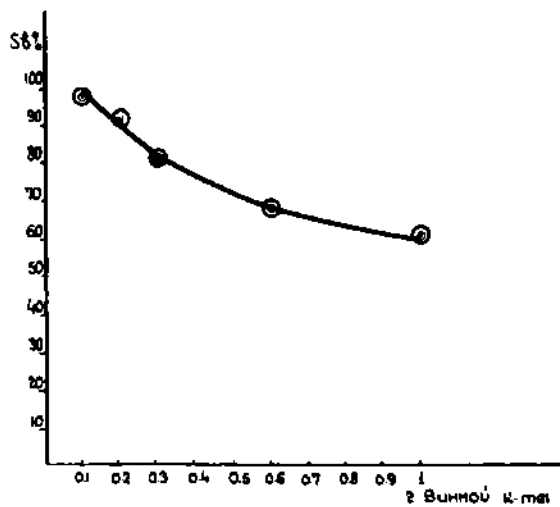


Рис. 3. Влияние винной кислоты на осадения сурьмы ализарином С.

Как видно, присутствие 0,1 г винной кислоты не мешает количественному выделению сурьмы ализарином С, но при более высоком содержании винной кислоты получаются заниженные результаты.

Таблица 13.

Влияние щавелевой кислоты

| № пп | Взято<br>Sg<br>мг | Добавлено<br>щавелевой<br>кислоты г | Получено<br>Sg<br>мг | Ошибка<br>мг |
|------|-------------------|-------------------------------------|----------------------|--------------|
| 1    | 12,50             | 0,05                                | 11,45                | - 1,05       |
| 2    | "                 | "                                   | 11,99                | - 0,51       |
| 3    | 9,95              | 0,10                                | 10,74                | + 0,79       |
| 4    | "                 | "                                   | 10,38                | + 0,43       |
| 5    | "                 | 0,20                                | 10,80                | + 0,85       |
| 6    | "                 | 0,30                                | 9,71                 | - 0,24       |
| 7    | "                 | "                                   | 9,58                 | - 0,37       |
| 8    | "                 | 0,40                                | 10,07                | + 0,12       |
| 9    | "                 | "                                   | 10,19                | + 0,24       |
| 10   | "                 | 0,50                                | 10,25                | + 0,30       |
| 11   | "                 | "                                   | 10,07                | + 0,12       |

Как видно щавелевая кислота в количестве от 0,05 до 0,50 г не мешает количественному выделению ализарината сурьмы.

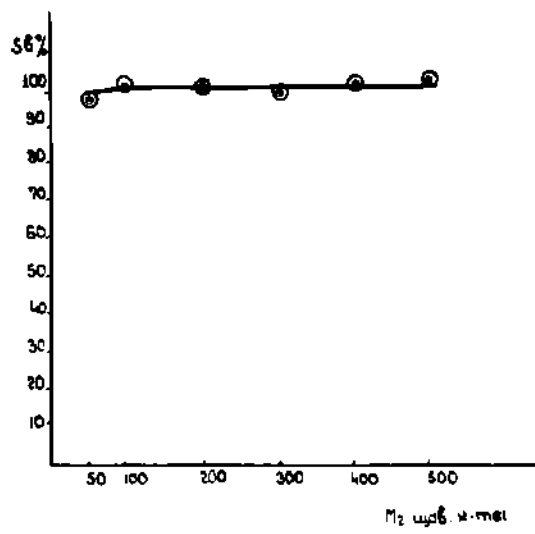


Рис. 4. Влияние щавелевой кислоты на осаждение сурьмы ализарином С.

в) Влияние температуры

Для выяснения влияния нагревания на выделение ализарината сурьмы были поставлены следующие опыты: бралось определенное количество сурьмы в виде стандартного раствора, раствор разбавлялся приблизительно до 100 мл и ализарином С осаждался ализаринат сурьмы. Раствор с осадком нагревали до определенной температуры и, не охлаждая, фильтровали. Результаты этих опытов приведены в таблице 14 и на рис.5.

Таблица 14.

Влияние температуры на выделение соединений сурьмы ализарином

| №<br>п/п | Взято<br>Sb<br>мг | $t^{\circ}C$<br>раствора<br>при филь-<br>трировании | Получено<br>Sb<br>мг | Ошибка<br>мг |
|----------|-------------------|---|----------------------|--------------|
| 1        | 9,95              | 30  | 10,04                | +0,09        |
| 2        | "                 | 40  | 9,80                 | -0,15        |
| 3        | "                 | 50  | 10,04                | +0,09        |
| 4        | "                 | 60  | 9,62                 | -0,33        |
| 5        | "                 | "   | 10,01                | +0,06        |
| 6        | "                 | 70  | 9,49                 | -0,46        |
| 7        | "                 | 80  | 10,07                | +0,12        |
| 8        | "                 | "   | 9,89                 | -0,06        |
| 9        | "                 | 100   | 9,40                 | -0,55        |

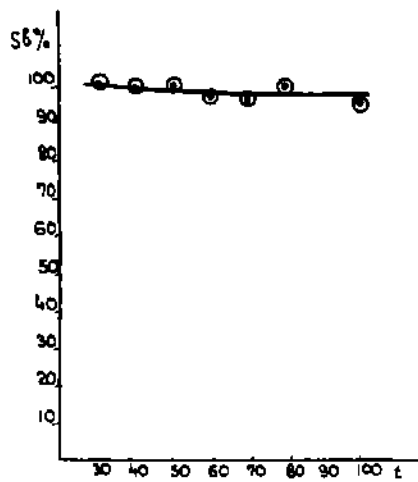


Рис. 5. Влияние температуры на полноту выделения S6% алizarином С.

Из этих данных видно, что нагревание раствора не влияет на точность определения.

г) Влияние разных количеств сульфата натрия

В процессе работы было замечено, что присутствие сульфата натрия является необходимым для выделения сурьмы ализарином С. Поэтому наряду с другими факторами, влияющими на полноту осаждения сурьмы, было изучено также влияние разных количеств сульфата натрия.

Так как стандартный раствор сурьмы содержит большое количество серной кислоты ( 200 мл конц.кислоты на литр ) то при добавлении к нему едкой щелочи образуется большое количество сульфата натрия. С целью получения в сурьмосодержащем растворе разных количеств сульфата натрия брали одно и то же количество стандартного раствора сурьмы, в котором рассчитывали количество сульфата натрия взятого для опыта, добавляя в разных случаях разные количества воды. В этих разбавленных растворах осаждали сурьму одним и тем же количеством ализарина С.

После отстаивания осадка проверяли полноту осаждения сурьмы дополнительным прибавлением раствора ализарина С. Данные, полученные при этих опытах приведены в таблице 15. и на рис.6.

Таблица 15.

Выделение ализарината сурьмы в присутствии  
разных количеств сульфата натрия

| № пп | Взято<br>S <sup>8</sup><br>мг | Объем анализируемого<br>раствора мл | Концентрация<br>раствора по<br>сульфату натрия % | Получено<br>S <sup>8</sup><br>мг | Ошибка<br>мг |
|------|-------------------------------|-------------------------------------|--|----------------------------------|--------------|
| 1    | 9,95                          | 40                                  | 26,36  | 9,56                             | - 0,39       |
| 2    | "                             | "                                   | "  | 9,37                             | - 0,58       |
| 3    | "                             | 80                                  | 13,17  | 9,92                             | - 0,03       |
| 4    | "                             | "                                   | 13,17  | 9,80                             | - 0,15       |
| 5    | "                             | "                                   | "  | 9,49                             | - 0,46       |
| 6    | "                             | 120                                 | 8,78   | 10,22                            | + 0,27       |
| 7    | "                             | "                                   | "  | 9,80                             | - 0,15       |
| 8    | "                             | "                                   | "  | 10,22                            | + 0,27       |
| 9    | "                             | "                                   | 6,20   | 9,98                             | + 0,03       |
| 10   | "                             | "                                   | "  | 10,22                            | + 0,27       |
| 11   | "                             | 200                                 | 5,25   | 10,31                            | + 0,36       |
| 12   | "                             | "                                   | "  | 9,67                             | + 0,28       |
| 13   | "                             | 250                                 | 4,21   | 10,16                            | + 0,21       |
| 14   | "                             | "                                   | "  | 10,10                            | + 0,15       |
| 15   | 9,73                          | 350                                 | 3,01   | 9,16                             | - 0,57       |
| 16   | "                             | "                                   | "  | 10,13                            | + 0,40       |
| 17   | "                             | 400                                 | 2,63   | 9,61                             | - 0,12       |
| 18   | "                             | "                                   | "  | 9,55                             | - 0,18       |
| 19   | "                             | 500                                 | 2,10   | 8,97                             | - 0,76       |
| 20   | "                             | "                                   | "  | 9,01                             | - 0,72       |
| 21   | "                             | 600                                 | 1,75   | 2,73                             | - 7,00       |
| 22   | "                             | "                                   | "  | не осаждается                    |              |
| 23   | "                             | "                                   | "  | "                                | "            |
| 24   | "                             | 900                                 | 1,17   | "                                |              |
| 25   | "                             | 1000                                | 1,05   | "                                |              |

Как показывают эти данные, ализаринат сурьмы осаждается полностью лишь из растворов, которые содержат на каждые 100 мл раствора не менее 2,70 г сульфата натрия. Из более разбавленных растворов осаждение или совсем не происходит или неполное.

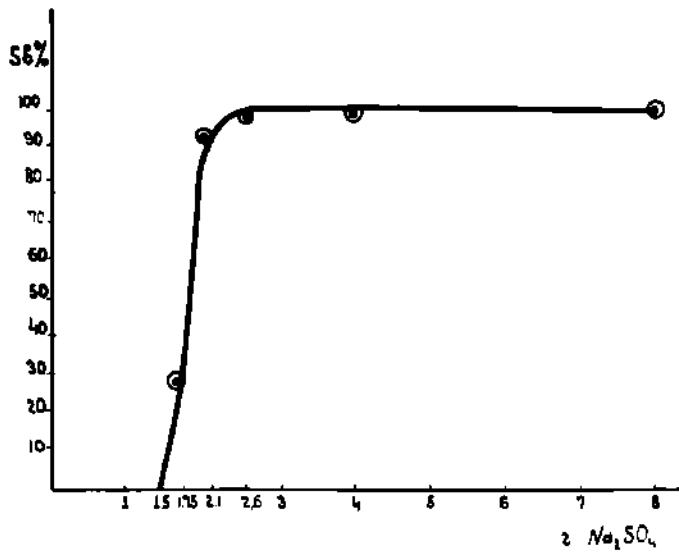


Рис. 6. Влияние разных количеств  $Na_2SO_4$  на полноту осаждения  $S^{++}$  ализарином С.

5. Изучение возможности потенциметрического определения  $Sb^{III}$  в присутствии ализарина С

Разработанный нами ход определения сурьмы, после ее выделения ализарином С, предусматривает броматометрическое определение сурьмы в окрашенном ализариновом растворе. Для точного определения в нем момента изменения окраски индикатора ( метилоранжа ) из оранжевой в желтую, требуется определенный навык.

Так как определение эквивалентной точки в окрашенном растворе затруднено, мы попробовали возможность потенциметрического титрования сурьмы.

В присутствии ализарина С электрод покрывается налетом, потенциал долго не устанавливается и получаются плохо воспроизводимые результаты.

В результате пришли к заключению, что потенциметрическое титрование  $Sb^{III}$  в наших условиях, не представляет практического интереса.

После этого мы предложили экспериментальную работу в направлении изыскания способов обесцвечивания ализариновых растворов.

6. Подыскание окислителя для обесцвечивания ализарината сурьмы.

а) Обесцвечивание серной кислотой

Для обесцвечивания ализаринового раствора мы применяли концентрированную серную кислоту. Опыты проводили следующим

образом. Промытый ализаринат сурьмы растворяли на фильтре в 20-25 мл серной кислоте ( 1:2 ), после растворения осадка, фильтр промывали несколько раз водой, добавляя промывную воду к основному раствору, к которому добавляли 10 мл конц.серной кислоты и нагревали его до обесцвечивания. Бесцветный раствор переносили количественно в коническую колбу, разбавляли его приблизительно до 100 мл водой и нагревали до 50-60°.

Горячий раствор, после добавления 5 мл конц.соляной кислоты, титровали 0,01 N раствором  $K_2CrO_4$  в присутствии 2- 3 капель метилоранжа.

Полученные данные приведены в таблице 16.

Таблица 16.

Результаты определения сурьмы  
после обесцвечивания ализарина  
серной кислотой

| №№<br>п/п | Взято<br>Sb<br>мг | Получено<br>Sb<br>мг | Ошибка<br>мг | Примечание  |
|-----------|-------------------|----------------------|--------------|---|
| 1         | 1,0               | 1,03                 | + 0,03       |   |
| 2         | 2,5               | 2,37                 | - 0,13       | Исследования<br>растворы совместно<br>с сурьмой содержали<br>мышьяк от 5- до<br>10 мг-ов. |
| 3         | 2,5               | 2,49                 | - 0,01       |   |
| 4         | 5,0               | 4,75                 | - 0,25       |   |
| 5         | 5,0               | 4,93                 | - 0,07       |   |
| 6         | 10,0              | 9,80                 | - 0,20       |   |
| 7         | 10,0              | 9,68                 | - 0,32       |   |
| 8         | 10,0              | 9,80                 | - 0,20       |   |
| 9         | 10,0              | 10,0                 | + 0,11       |   |

Из полученных данных видно, что после обесцвечивания ализарина с серной кислотой (при нагревании) получаются удовлетворительные результаты. Но здесь же следует отметить, что этот способ обесцвечивания требует длительного времени (2-2,5 ч.) и высокой температуры.

С целью подыскания более эффективного способа обесцвечивания мы продолжили испытания, применяя разные окислители.

б) Обесцвечивание персульфатом аммония

Опыты проводили следующим образом: ализаринат сурьмы растворяли в разбавленной серной кислоте с таким расчетом, чтобы получился 3%-ный сернокислый раствор. К полученному окрашенному раствору сурьмы ализарината добавляли малыми порциями персульфат аммония и каждый раз раствор умеренно кипятился до обесцвечивания, для чего достаточно было 30-40 минут. После этого раствор еще кипятили несколько минут для разрушения избытка персульфата. В полученном растворе сурьму восстанавливали сульфитом натрия. Трехвалентная сурьма, после удаления избытка сернистого газа, титровали броматом калия. Результаты опытов, проведенные на стандартных растворах, приведены в таблице 17.

Таблица 17.

| №№<br>ПП | Взято<br>Sg мг | Получено<br>Sg мг | Ошибка мг |
|----------|----------------|-------------------|-----------|
| 1        | 5,00           | 4,87              | -0,13     |
| 2        | 10,00          | 9,50              | -0,50     |
| 3        | 25,00          | 24,96             | -0,04     |
| 4        | 10,00          | 9,00              | -1,00     |
| 5        | 25,00          | 23,66             | -1,34     |
| 6        | 25,00          | 25,26             | -0,69     |
| 7        | 12,50          | 11,81             | -0,69     |
| 8        | 12,50          | 12,11             | -0,39     |
| 9        | 25,00          | 25,02             | +0,02     |

Эти данные показывают, что определение сурьмы, после предварительного обесцвечивания ализарина С персульфатом, дает удовлетворительные результаты.

Персульфатное обесцвечивание предпочтительнее серно-кислотному, так как процесс определения сурьмы ускоряется примерно четыре с половиной раза.

#### в) Обесцвечивание перманганатом калия

Дальнейшие опыты показали, что более эффективным является обесцвечивание перманганатом в сильно сернокислой среде.

Процесс обесцвечивания перманганатом длится не более 10-15 минут. Опыты по определению сурьмы, с применением перманганата для обесцвечивания раствора ализарината сурьмы, производились следующим образом: брали разные количества сурьмы в виде стандартного раствора, создавали нужную среду и сурьму выделяли ализарином С. Осадок отфильтровывали и промывали. Промытый осадок на фильтре растворяли в горячей воде, предварительно обмывая стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр тщательно промывали малыми порциями горячей воды, до его обесцвечивания. Приблизительно к 100 мл полученного раствора в конической колбе, осторожно приливали 25 мл концентрированной серной кислоты и раствор доводили до кипения. После этого, для разложения ализарина, постепенно добавляли приблизительно 1% раствор перманганата калия, до полного обесцвечивания раствора.

Для восстановления сурьмы к обесцвеченному раствору,

малыми порциями, 5-6 раз, через каждые 2-3 минуты, прибавляли около 3 г. сульфита натрия.

Для удаления сернистого газа, раствор кипятился не менее 15 минут, после чего проводилась проба на полноту удаления сернистого газа.

После полного удаления сернистого газа, производили определение сурьмы. Для этого к горячему раствору добавляли 5 мл концентрированной соляной кислоты ( $d = 1,18$ ) и сурьму оттитровывали 0,01N раствором бромата калия, в присутствии двух капель метилоранжа.

Результаты этих опытов приведены в таблице 18.

Таблица 18.

| №№<br>п/п | Взято<br>$Sb^{+++}$<br>мг | Получено<br>$Sb$ | Ошибка<br>на<br>мг |
|-----------|---------------------------|------------------|--------------------|
| 1         | 2,5                       | 2,55             | + 0,05             |
| 2         | 5,0                       | 4,95             | - 0,05             |
| 3         | 10,0                      | 10,11            | + 0,11             |
| 4         | 10,0                      | 9,80             | - 0,20             |
| 5         | 12,5                      | 12,11            | - 0,39             |
| 6         | 25,00                     | 25,02            | + 0,02             |
| 7         | 5,00                      | 4,74             | - 0,26             |
| 8         | 10,00                     | 10,95            | + 0,95             |

Эти данные показывают, что после обесцвечивания ализарина С перманганатом для сурьмы получаются удовлетворительные результаты.

При обесцвечивании ализарина С серной кислотой получаются сравнительно лучшие результаты на сурьму, чем при обесцвечивании перманганатом, но для ускоренного метода мы все же предпочитаем обесцвечивание перманганатом, так как последний прием требует гораздо меньше времени.

Следует отметить, что после обесцвечивания ализарината сурьмы, сурьма титровалась в присутствии больших количеств марганца и несмотря на это, результаты определения сурьмы были вполне удовлетворительные. Это позволяет сделать вывод, что присутствие больших количеств марганца не мешает броматометрическому определению сурьмы.

## 7. Изучение состава и некоторых свойств ализарината сурьмы

### а) Синтез ализарината сурьмы и его физико-химические свойства

С целью изучения состава и свойств ализарината сурьмы мы получали его следующим образом. Химически чистую, металлическую сурьму растворили в концентрированной серной кислоте. В этом растворе осадили сурьму ализарином С и, после отстаивания осадка отфильтровали его через воронку Бюхнера. Осадок высушили в эксикаторе над серной кислотой. При высушивании под осадком выделялись белые кристаллы сульфата натрия, которые были отделены от осадка механическим путем.

Полученный сухой остаток растирали в агатовой ступке.

Ализаринат сурьмы представляет собой твердое вещество бурого цвета. При рассмотрении ализарината сурьмы под биноклем наблюдается следующая картина : осадок в основном представляет собой аморфную массу, в которой встречаются отдельные блестящие темнокрасные кристаллы.

Водный раствор ализарината сурьмы красно-оранжевого цвета.

В воде он растворяется слабо, в 100 мл воды растворяется 0,03 г. Осадок растворяется в подкисленной минеральными кислотами воде, в уксусной кислоте и в растворе едкой щелочи с образованием красно-фиолетовых растворов. Установлено, что ализаринат сурьмы не растворяется в этиловом и *n*-бутиловом спирте и также в ацетоне и эфире.

При нагревании до 347° это соединение не изменяется, выше же этой температуры он частично возгоняется и осаждается на более холодных местах пробирки в виде тонких игл оранжевого цвета.

Оставшаяся невозгоняемая часть при 359° темнеет, но не плавится. При дальнейшем нагревании осадок полностью улетучивается.

Для изучения свойств этого соединения необходимо было также выяснить возможность экстрагирования его некоторыми органическими растворителями.

Было проведено экстрагирование как отфильтрованного осадка ализарината сурьмы, растворенного в разбавленной серной кислоте, так и непосредственно из маточного раствора.

Первый опыт был проведен следующим образом: промытый осадок ализарината сурьмы содержащий 10 мг сурьмы растворили в подкисленной серной кислотой воде, и экстрагировали бутиловым спиртом, прибавляя его в 3 приема приблизительно по 35 мл. В оставшемся бесцветном водном растворе определяли сурьму броматометрическим титрованием, причем ее получилось 10,28 мг против взятых 10 мг.

Экстрагирование осадка ализарината сурьмы непосредственно из раствора проводилось следующим образом: раствор с осадком, после осаждения соединений сурьмы ализарином С, полностью переносили в делительную воронку и экстрагировали бутиловым спиртом до обесцвечивания водного слоя. В процессе экстрагирования было замечено, что исследуемый раствор расслоивался на две части, на нижний прозрачный водный слой и верхний органический слой, содержащий густую массу ализарината сурьмы.

Нижний водный слой в начале был окрашен в желтый цвет, но после повторных экстракций раствор совершенно обесцветился.

Исследование водного слоя на содержание сурьмы показало, что ализаринат сурьмы полностью извлекается бутиловым спиртом.

Таким образом было установлено, что только ализаринат сурьмы флотировался бутиловым спиртом, но не ионы сурьмы.

Для доказательства вышесказанного положения, были поставлены специальные опыты экстрагирования сульфата трехвалентной сурьмы бутиловым спиртом. После экстракции водный слой содержал 9,74 мг сурьмы против взятых 10 мг-ов. Это показывает, что трехвалентный ион сурьмы из сернокислого раствора не переходит в органический растворитель.

б) Ионное состояние сурьмы при осаждении сурьмы ализарином С и химический состав полученного соединения .

С целью выяснения ионного состояния сурьмы в растворе при осаждении ализарином С мы поставили следующие опыты: брали определенные количества стандартного раствора сульфата сурьмы, пропускали через катионит КУ-2 и в полученных растворах, титрованием броматом калия убеждались в отсутствии сурьмы, так как при этих опытах бромат не расходовался ( ушло лишь столько, сколько требуется для слепого опыта ).

Результат исследования ясно показывает, что сурьма в растворе находится в виде катиона.

Вследствие того, что при изучении химического состава ализарината сурьмы следовало определить ( наряду с другими, входящими в состав ализарината сурьмы элементами ), натрий необходимо было получить чистое соединение сурьмы ализарином С свободный от сульфата натрия и избытка ализарина С. Поэтому это соединение мы получили следующим образом . Химический чистый металл растворяли в концентрированной серной кислоте, снижали кислотность раствора добавлением аммиака и после создания соответствующей кислотности осаждали сурьму ализарином С . Полученный осадок № 4 после отстаивания, отфильтровывали , промывали 6%-ным раствором сульфата аммония до удаления ализарина С, ( до получения слабой неизменяющейся желтой окраски промывного раствора). Промытый осадок высушивали при 130<sup>0</sup> в термостате и подвергали анализу.

С целью выяснить, происходит ли замещение натрия в результате взаимодействия ализарина С и  $Sb$  произвели определение натрия в ализаринате сурьмы.

Ход анализа. К ализаринату сурьмы в количестве 0,3000 г ( для сравнения проводили параллельные опыты с таким же количеством ализарина С определяя и в нем содержание натрия), приливали 30 мл концентрированной серной кислоты и нагревали до обесцвечивания раствора. В бесцветном растворе снижали кислотность раствора добавлением аммиака с таким расчетом, чтобы после добавления 5 мл соляной кислоты ( 1,19 ) раствор содержал бы 10% кислоты. В полученном растворе сурьму осаждали сероводородом и определяли броматометрически. Фильтрат после отделения сурьмы выпаривали в платиновой чашке примерно до 50 мл, добавляли 30 мл серной кислоты и выпаривали опять до сухого остатка. При определении натрия руководствовались рекомендуемой ВИМС-ом <sup>(103)</sup> методикой, по которой щелочные металлы определяются в виде сульфатов. Сухой остаток сульфатов доведенный до постоянного веса растворяли в горячей воде и отфильтровывали. На фильтре оставался еле заметный бурокрасный нерастворимый остаток. Бесцветные фильтраты вновь выпаривали в платиновых чашках. В тех чашках, в которых выпаривали растворы ализарина С получали совершенно белые сухие остатки, а в чашках, в которых выпаривали растворы ализарината, оставалось лишь ничтожное количество нерастворимого остатка, как и при слепом опыте. Это показывало, что в ализаринате сурьмы натрия не было.

Результаты опытов и химический состав ализарината сурьмы приведены в таблице 19.

Таблица 19 .

Результаты химического анализа ализарината сурьмы

| №№<br>ПП | №<br>вещества. | %     |      |     |      |       |
|----------|----------------|-------|------|-----|------|-------|
|          |                | C     | H    | Na  | S    | SB    |
| 1        | 4              | 17,51 | 1,70 | нет | 6,56 | 43,00 |
| 2        | "              | 17,50 | 1,91 | "   | 6,63 | 43,10 |
| 3        | 3              | 41,91 | 1,95 | "   |      | 13,00 |
| 4        | "              | 41,82 | 1,97 | "   | 8,33 | 13,00 |
| 5        | "              | 41,87 | 1,97 | "   | "    | 13,00 |

Качественная реакция на серу нитропруссидом натрия <sup>(22)</sup> в ализаринате сурьмы показала присутствие серы. Количественное определение серы проводилось по методике ВСЕГЕИ. <sup>(104)</sup>

Для количественного определения серы ,навеску ализарината сурьмы 0,3000 г спекали со смесью соды и перманганата. Спекшуюся массу выщелачивали горячей водой, отфильтровывали, фильтрат подкисляли соляной кислотой ( 1:1) и кипятили до удаления CO<sub>2</sub>. В горячем растворе осаждали SO<sub>4</sub><sup>''</sup> горячим раствором BaCl<sub>2</sub>. Оставляли до следующего дня и после проверки полного осаждения ,осадок отфильтровывали через фильтр с синей

лентой, промывали до удаления  $ce'$  и после сжигания прокаливали до постоянного веса. Из осадка сернокислого бария рассчитывали процентное содержание серы в ализаринате сурьмы. Результаты этих опытов приведены в таблице 19.

Наряду с этим определялось количество углерода и водорода, <sup>1)</sup> входящих в ализаринат сурьмы. Результаты этих определений также приведены в таблице 19.

Мы изучили также состав соединения, полученного при взаимодействии сурьмы с ализарином С в сернокислом растворе после добавления едкого натра- (соединение " № 3 " ). Результаты этих опытов приведены в таблице 19.

Для выяснения вопроса, какое соединение химическое или адсорбционное получается при взаимодействии сурьмы с ализарином С, мы воспользовались данными элементарного анализа ( табл. 19 ).

Исходя из количества углерода, полученного в результате элементарного анализа, мы рассчитаем количество ализарина С приходящееся на сурьму содержащуюся в 50 мг в ализаринате сурьмы. На 6,5 мг приходится 64,92 мг ализарина С

" " " 64,84 " "

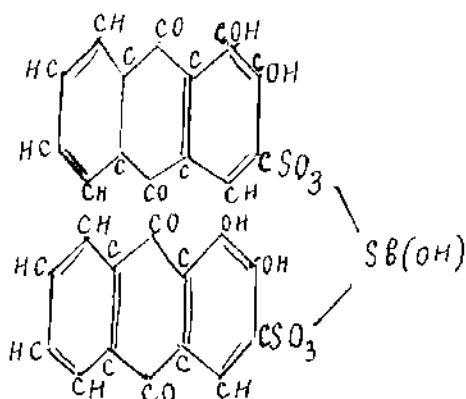
" " " 64,88 " "

Эти данные показывают, что полученное нами соединение химическое. Они же показывают, что в формуле должны быть две

---

1) Анализ № 4 соединения выполнен в лаборатории органического микроанализа ИОХ АН СССР, а № 3 в Институте Океанологии АН СССР.

молекулы ализарина С, при чем замещение водорода сурьмой происходит в сульфогруппе ализарина С. В результате этих соображений мы предполагаем, что формула соединения сурьмы с ализарином С должна иметь такое строение :



На основе этой формулы мы рассчитали процентное содержание сурьмы, С, Н и S.

|    | экспериментальное | теоретическое |
|----|-------------------|---------------|
| Sb | 13,00 %           | 15,66 %       |
| C  | 41,91 %           | 43,25 %       |
| H  | 1,95 %            | 1,94 %        |
| S  | 8,33 %            | 8,24 %        |

в) Оптимальные условия для полного осаднения ализарината сурьмы

В результате изучения различных факторов, влияющих на осаждение ализарината сурьмы мы пришли к выводу, что для полного осаждения ализарината сурьмы необходимо следующее:

- 1) присутствие не менее 2,7 г сульфата натрия на 100 мл раствора,
- 2) рН раствора = 1,7 - 3,2 и
- 3) от десяти-до шестнадцатикратное количество ализарина С.

8. Осаждение ализарината сурьмы из серноокислой среды в присутствии соляной кислоты.

При подщелачивании содержащего сурьму раствора раствором едкой щелочи, перед осаждением сурьмы ализарином С иногда появляется белая муть, в результате гидролиза.

С целью предупреждения появления мути, перед подщелачиванием, к раствору добавляли соляную кислоту.

В подкисленном растворе очень слабая муть все же появлялась, однако результаты в таких случаях не были хуже обычных.

Результаты этих опытов приведены в таблице 20.

Таблица 20.

Осаждение сурьмы в присутствии соляной кислоты

| №№<br>ПП | Взято<br>Sg<br>мг | Добавлено<br>соляной<br>кислоты<br>мл | Получено<br>Sg<br>мг | Ошибка<br>мг |
|----------|-------------------|---------------------------------------|----------------------|--------------|
| 1        | 12                | 10                                    | 11,45                | -0,55        |
| 2        | "                 | "                                     | 11,50                | -0,50        |
| 3        | "                 | "                                     | 11,31                | -0,69        |
| 4        | 7,96              | "                                     | 7,67                 | -0,29        |
| 5        | 9,80              | "                                     | 9,49                 | -0,31        |
| 6        | "                 | "                                     | 9,25                 | -0,55        |
| 7        | "                 | "                                     | 9,80                 | ±0,00        |
| 8        | "                 | "                                     | 10,04                | +0,24        |
| 9        | "                 | "                                     | 9,56                 | -0,24        |

### 9. Осаждение сурьмы из солянокислой среды

С целью подыскания более благоприятных условий для количественного осаждения сурьмы, ее осаждали ализарином С в присутствии хлоридов и фосфатов.

При изучении влияния хлоридов была проведена работа на специально приготовленном стандартном растворе, не содержащем серной кислоты.

Для этого 0,5000 г металлической сурьмы растворяли в 10 мл концентрированной серной кислоты полностью выпаривая ее излишек. Полученные белые кристаллы вновь растворяли в 70 мл концентрированной соляной кислоты разбавляя раствор водой до 1 литра.

В определенных количествах этого раствора определяли сурьму после осаждения ализарином С.

Данные полученные при этих опытах приведены в таблице 21.

Таблица 21.

Осаждение ализарината сурьмы из солянокислого раствора

| №№<br>ПП | Взято<br>Sb мг | Получено<br>Sb мг | Ошибка<br>мг |
|----------|----------------|-------------------|--------------|
| 1        | 11,14          | 11,08             | - 0,06       |
| 2        | "              | 11,32             | + 0,18       |
| 3        | "              | 11,20             | - 0,06       |
| 4        | "              | 11,32             | + 0,18       |
| 5        | "              | 10,96             | - 0,18       |
| 6        | 22,28          | 22,22             | - 0,06       |
| 7        | "              | 23,01             | + 0,73       |
| 8        | "              | 22,64             | + 0,36       |
| 9        | "              | 22,28             | ± 0,00       |
| 10       | "              | 22,04             | - 0,24       |

Как из приведенных данных видно сурьма количественно выделяется ализарином С из солянокислого раствора.

#### 10. Осаждение сурьмы ализарином С из фосфорнокислой среды

С целью изучения влияния фосфорной кислоты на полноту выделения сурьмы ализарином С, мы приготовили раствор фосфорнокислой сурьмы. Для этого взяли раствор сульфата с известным содержанием сурьмы и выпаривали для удаления излишка серной кислоты. Полученный белый остаток сернокислой сурьмы растворили в фосфорной кислоте и по установлении требуемой кислотности едкой щелочью, осадил сурьму ализарином С.<sup>1)</sup>

В полученном осадке определили сурьму броматометрически и получили удовлетворительные результаты. Следовательно, из фосфорнокислой среды сурьма ализарином С осаждается количественно.

#### 11. Осаждение сурьмы ализарином С в присутствии хлорной кислоты .

Для выяснения возможности количественного осаждения сурьмы из хлорнокислой среды ализарином С мы пробовали приготовить специальный хлорнокислый стандартный раствор. Для этого растворяли металлическую сурьму в соляной кислоте в присутствии хлорноватистого калия, кипятили и по разбавлении раствора, получался белый осадок — ( хлорокись сурьмы ) отфильтровав осадок промывали и для его растворения добавляли хлорную кислоту :осадок не растворился.

---

1) Следует отметить, что в фосфорнокислой среде ализаринат сурьмы долго не коагулирует.

Так как нам не удалось приготовить стандартный раствор хлорнокислой сурьмы, опыты поставили следующим образом: брали раствор сульфата с известным содержанием сурьмы, добавляли 5 мл хлорной кислоты и из этого раствора осаждали сурьму ализарином С.

Отфильтровав осадок, фильтрат исследовали на содержание сурьмы сероводородом. Получили отрицательный результат, что указывает на количественное осаждение сурьмы ализарином С при созданных условиях.

#### 12. Осаждение сурьмы ализарином С в присутствии аммонийных солей

Была изучена возможность полного осаждения ализарината сурьмы из раствора, содержащего аммонийные соли. Опыты проводились следующим образом: к стандартному раствору сурьмы приливали разбавленный ( 1:1 ) аммиак до слабозименовой окраски по метилоранжу. Раствор нагревали до 70-80° и сурьму осаждали ализарином С. После отстаивания осадка раствор отфильтровывали, а осадок промывали 6%-ным раствором хлористого аммония, после чего осадок растворяли в разбавленной ( 1:3 ) серной кислоте, разрушали ализарин С перманганатом, восстанавливали сурьму сульфитом и после полного удаления  $SO_2$  оттитровывали  $Sb^{III}$  броматом калия. Результаты этих опытов приведены в таблице 22.

Из этих данных видно, что сурьму можно количественно осадить ализарином С в присутствии аммонийных солей.

Таблица 22.

Осаждение ализарината сурьмы в присутствии  
аммонийных солей

| №№<br>пп | Взято<br>SP<br>мг | Получено<br>SP<br>мг | Ошибка<br>мг |
|----------|-------------------|----------------------|--------------|
| 1        | 10,10             | 10,65                | + 0,55       |
| 2        | "                 | 10,41                | + 0,31       |
| 3        | "                 | 10,47                | + 0,37       |
| 4        | "                 | 10,47                | + 0,37       |
| 5        | 7,90              | 8,09                 | + 0,19       |
| 6        | 19,75             | 21,06                | + 0,31       |
| 7        | "                 | 20,27                | + 0,52       |
| 8        | "                 | 20,15                | + 0,40       |

13. Выделение ализарината сурьмы в присут-  
ствии некоторых катионов

а) Выделение сурьмы ализарином С в присут-  
ствии железа, меди и цинка

Сурьмяные руды и продукты их обогащения, помимо сурьмы и мышьяка часто содержат железо, медь и цинк.

С целью выяснения возможности выделения сурьмы ализарином С в присутствии меди, были проведены опыты на стандартных растворах. При этих опытах брали определенное количество сурьмы в виде стандартного раствора и вносили в него разные количества

стандартного раствора сульфата меди. Сурьму осаждали и определяли ализариновым методом. Результаты этих опытов приведены в таблице 23.

Таблица 23.

Результаты определения сурьмы в  
присутствии меди

| №№<br>пп | Взято<br>Sb мг | Внесено<br>Cu мг | Получено<br>Sb мг | Ошибка<br>мг |
|----------|----------------|------------------|-------------------|--------------|
| 1        | 10,0           | 42,8             | 9,50              | -0,50        |
| 2        | "              | 85,6             | 9,68              | -0,32        |
| 3        | "              | 160,5            | 10,04             | +0,04        |
| 4        | 15,0           | 13,35            | 13,94             | -1,06        |
| 5        | 20,0           | 26,70            | 18,63             | -1,37        |
| 6        | 10,0           | 27,88            | 9,37              | -0,63        |

Как показывают эти данные, определению сурьмы не мешает даже шестнадцатикратное количество меди.

После этого были проведены опыты, по выделению сурьмы ализарином С в присутствии железа. Оказалось, что железо не осаждается ализарином С, но присутствие даже 5 мг железа, окрашивает раствор в интенсивно коричневый, почти черный цвет, что затрудняет наблюдения за осаждением ализарината сурьмы.

Как известно мешающее влияние железа при различных случаях устраняется переводением его в комплексное соединение

действием различных комплексообразователей, в том числе щавелевой кислоты, (105) (106) (107) (108) Комплекс трехвалентного железа со щавелевой кислотой прочный и ( в условиях осаждения сурьмы ализарином С), становится возможным осаждение сурьмы ализарином С в присутствии железа.

Для изучения возможности выделения сурьмы в присутствии различных количеств железа опыты проводились следующим образом : брали стандартный раствор сульфата и вносили туда раствор содержащий разные количества железа.

При этом было замечено, что 5 мг железа уже дают темно окрашенные растворы. При таких количествах железа добавляли щавелевую кислоту до обесцвечивания раствора. После этого осаждали сурьму ализарином С и определяли ее броматометрически.

Во избежания мешающего влияния железа мы предварительно изучали количества щавелевой кислоты связывающие разные количества железа и установили , что для перевода 500 мг железа ( максимальное количество , которое может присутствовать в сурьмяных объектах ) в комплекс достаточно 300 мг щавелевой кислоты.

Последующие опыты были проведены также по выделению сурьмы ализарином С в присутствии железа, меди и цинка. Определение сурьмы после ее выделения ализарином С проводили броматометрически, а в фильтрате от ализарината сурьмы определяли медь , железо и цинк . Для этого , ализариновый фильтрат обесцвечивали перманганатом , осаждали железо аммиаком и определяли его меркурометрически. В фильтрате от гидрокиси железа,

после предварительного выделения марганца в виде гидрата двуокиси, определяли медь иодометрически. Определению в фильтрате цинка химическими методами мешает большое количество солей, присутствующих в растворе и поэтому цинка в этой серии опытов не определяли. Полученные при этих опытах результаты приведены в таблицах 24, 25 и 26.

Таблица 24

Результаты определения сурьмы в присутствии железа

| №№<br>ПП | Взято мг |       | Найдено мг |       | Ошибка<br>на Sb<br>мг |
|----------|----------|-------|------------|-------|-----------------------|
|          | Sb'''    | Fe''' | Sb         | Fe    |                       |
| 1        | 10,00    | 43,95 | 10,38      | 44,20 | + 0,38                |
| 2        | 15,00    | 14,45 | 13,94      | 13,50 | - 1,06                |
| 3        | 20,00    | 28,90 | 18,63      | 27,50 | - 1,37                |
| 4        | 10,00    | 43,95 | 9,37       | 44,69 | - 0,63                |
| 5        | 10,00    | 43,95 | 9,74       | 42,99 | - 0,26                |

Таблица 25

Результаты определения сурьмы и меди после их разделения ализарином С.

| №№<br>ПП | Взято мг |       | Найдено |       | Ошибка<br>на Sb<br>мг |
|----------|----------|-------|---------|-------|-----------------------|
|          | Sb'''    | Cu'   | Sb      | Cu    |                       |
| 1        | 10,00    | 27,88 | 10,38   | 25,17 | + 0,38                |
| 2        | 15,00    | 13,35 | 13,94   | 11,44 | - 1,06                |
| 3        | 20,00    | 26,70 | 18,63   | 26,53 | - 1,37                |
| 4        | 10,00    | 27,88 | 9,37    | 25,85 | - 0,63                |
| 5        | 10,00    | 27,88 | 9,74    | 25,17 | - 0,26                |
| 6        | "        | "     | 9,74    | 26,53 | - 0,26                |
| 7        | "        | "     | 9,37    | 25,85 | - 0,63                |

Таблица 26.

Результаты определения сурьмы в присутствии цинка

| № пп | Взято мг |       | Найдено<br>Sg мг | Ошибка<br>на Sg<br>мг |
|------|----------|-------|------------------|-----------------------|
|      | Sg       | Zn    |                  |                       |
| 1    | 10,00    | 20,00 | 10,38            | + 0,38                |
| 2    | 20,00    | "     | 18,63            | - 1,37                |
| 3    | 10,00    | "     | 9,37             | - 0,63                |
| 4    | "        | "     | 9,74             | - 0,26                |
| 5    | "        | "     | 9,74             | - 0,26                |

Полученные данные показывают, что выделение сурьмы ализарином С в присутствии железа, меди и цинка, дает удовлетворительные результаты.

Одновременно они указывают на возможность удовлетворительного определения железа и меди.

б) Выделение сурьмы ализарином С в присутствии алюминия, хрома, марганца, кобальта и никеля.

С целью изучения возможности выделения сурьмы ализарином С в присутствии вышеназванных элементов, опыты ставились следующим образом. К определенному объему стандартного раствора сульфата сурьмы (Ш), добавляли разные количества растворов солей вышеназванных металлов и одна капля метилоранжа. Кислотность испытуемого раствора снижали добавлением 25%-ного раствора едкой щелочи до слабозеленой окраски метилоранжа.

В присутствии хрома, никеля и марганца установить нужную кислотность по метилоранжу оказалось невозможным. В этих случаях индикатором служил сам ализариновый раствор, который в слабокислой среде принимает буро-коричневую окраску. Для осаждения сурьмы к раствору добавляли избыток 0,5%-ного водного раствора ализарина С. Осаждение ализарината сурьмы в присутствии 10-100 мг хрома, марганца, кобальта и никеля протекает вполне удовлетворительно. Присутствие этих катионов, в указанных количествах, не затрудняет создания среды нужной для осаждения и коагуляции осадка ализарината сурьмы. Что касается алюминия, то он в малых количествах (10-50 мг) не мешает выделению сурьмы ализарином С, в количестве же 100 мг уже мешает его количественному осаждению, так как алюминий сам осаждается ализарином С в виде красного осадка. Осадок этот плохо коагулируется и фильтрование его сильно затрудняется.

Промывание ализарината сурьмы производилось до полного удаления соединений тех элементов, в присутствии которых был осажден ализаринат сурьмы.

Присутствие в промывных водах кобальта проверяли раствором  $\alpha$  - нитрозо- $\beta$  - нафтола . (10)

Для обнаружения и количественного определения хрома применяли дифонилкарбазидный метод . (13)

Марганец в промывных растворах определялся окислением его до  $MnO_4'$ , в сернокислой среде, персульфатом аммония ( в присутствии  $AgNO_3$  ). (109)

Отмывание никеля проверялось раствором диметилглиоксима. Для этого к отдельным порциям промывного раствора добавлялось 4-5 капель раствора серной кислоты ( 1:3 ) ализарин С обесцвечивался при нагревании персульфатом, бесцветный раствор нейтрализовался аммиаком и отсутствие розовой окраски после добавления раствора диметилглиоксима указывало на полное отмывание никеля.

Промытый осадок ализарината сурьмы растворялся в 100 мл теплой серной кислоты ( 1:3 ) и ализарин С обесцвечивался нормальным раствором перманганата калия при подогревании.

Сурьма восстанавливалась, из умеренно теплого раствора сульфитом натрия , избыточное же количество сернистого газа полностью удалялось кипячением раствора.

В полученном растворе определялась сурьма броматометрически. В фильтрате же после отделения ализарината , было найдено 0,12- 0,18 мг сурьмы ( осаждением сероводородом ).

В осадке ализарината сурьмы было определено количество соосажденных хрома, марганца, кобальта и никеля.

Результаты этих опытов приведены в таблице 27.

Выделение сурьмы ализарином С в присутствии других катионов

| № п/п | Взято<br>Sb<br>мг | Добавлено мг |     |     |     |     | Най-<br>дено<br>Sb<br>мг | Ошибка<br>на Sb<br>мг | Найдено<br>ализарин |      |
|-------|-------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|--------------------------|-----------------------|---------------------|------|
|       |                   | As           | Cr  | Mn  | Co  | Ni  |                          |                       | Cr                  | Mn   |
| 1     | 12,54             | 10           | -   | -   | -   | -   | 12,54                    | +0,00                 |                     |      |
| 2     | "                 | 50           | -   | -   | -   | -   | 12,48                    | -0,06                 |                     |      |
| 3     | "                 | 100          | -   | -   | -   | -   | 1,82                     | -40,72                |                     |      |
| 4     | "                 | -            | 10  | -   | -   | -   | 12,48                    | - 0,06                |                     |      |
| 5     | "                 | -            | 50  | -   | -   | -   | 12,12                    | -0,42                 | 0,01                |      |
| 6     | "                 | -            | 100 | -   | -   | -   | 12,43                    | -0,11                 | -                   |      |
| 7     | "                 | -            | -   | 10  | -   | -   | 11,93                    | -0,61                 | -                   |      |
| 8     | "                 | -            | -   | 50  | -   | -   | 12,24                    | -0,30                 | -                   | 0,57 |
| 9     | "                 | -            | -   | 100 | -   | -   | 12,66                    | -0,12                 | -                   |      |
| 10    | "                 | -            | -   | -   | 10  | -   | 12,18                    | -0,36                 | -                   | -    |
| 11    | "                 | -            | -   | -   | 50  | -   | 12,24                    | -0,30                 | -                   | -    |
| 12    | "                 | -            | -   | -   | 100 | -   | 12,05                    | -0,49                 | -                   | -    |
| 13    | "                 | -            | -   | -   | -   | 10  | 12,30                    | -0,24                 | -                   | -    |
| 14    | "                 | -            | -   | -   | -   | 50  | 12,42                    | - 0,12                | -                   | -    |
| 15    | "                 | -            | -   | -   | -   | 100 | 12,60                    | +0,06                 | -                   | -    |

Как видно из этих данных сурьму можно выделить в присутствии вышепоименованных алюминия).

в) Соосаждение цинка ализарином сурьмы

Для изучения степени соосаждения цинка с осадком ализарином сурьмы, при разных соотношениях этих элементов, мы применяли изотоп цинка  $Zn^{65}$ . Опыты проводились следующим образом: брали стандартный раствор сульфата сурьмы в мерную колбу на 100 мл и добавляли определенное количество стандартного раствора цинка (содержащего  $Zn^{65}$ ). Доводили объем раствора до 100 мл; из этого раствора брали аликвотную часть и измеряли активность на установке Б. После этого раствор переносили в химический стакан и осаждали сурьму ализарином С. Осадок фильтровали и промывали до полного удаления цинка (промывали до того, пока активность промывного раствора не становилась равной фону). Промытый осадок растворяли в разбавленной серной кислоте (1:3), полученный раствор переносили в 100 мл. мерную колбу, доводили до метки, брали такую же аликвотную часть, как при измерении начальной активности и измеряли активность раствора в тех же условиях. По полученной активности рассчитывали количество соосажденного цинка. Результаты этих опытов приведены в таблице 28.

Таблица 28.

Соосаждение цинка ализарином сурьмы

| №№<br>шп | Осадок                               | Колич.<br>ализа-<br>рината<br>сурьмы<br>мг | Взято<br>Sb <sup>+++</sup><br>мг | Взято<br>Zn <sup>++</sup><br>мг | Соотно-<br>шение<br>в раст-<br>воре<br>Zn <sup>++</sup> ; Sb <sup>+++</sup> | Количество<br>соосажденного<br>цинка |      |
|----------|--------------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------------------|------|
|          |                                      |  |                                  |                                 |   | мг                                   | %    |
| 1.       | Соединение<br>сурьмы ализа-<br>рином | 40,3                                       | 5,0                              | 5,0                             | 5:5   | не най-<br>дено                      | -    |
| 2        | "                                    | "  | 10,0                             | 5,0                             | 5:10  | "                                    | -    |
| 3        | "                                    | "  | 25,0                             | 5,0                             | 5:25  | 0,029                                | 0,58 |
| 4        | "                                    | "  | 10,0                             | 10,0                            | 10,10   | 0,10                                 | 1,07 |
| 5        | "                                    | "  | 10,0                             | 15,0                            | 15:10   | 0,12                                 | 0,8  |
| 6        | "                                    | "  | 25,0                             | 25,0                            | 25,25   | 0,18                                 | 0,74 |
| 7        | "                                    | "  | 10,0                             | 30,0                            | 30,10   | 0,20                                 | 0,68 |

г) Поведение ртути в процессе подготовки  
раствора для осаждения сурьмы ализарином С

При разложении сурьмяных руд серной кислотой ртуть пере-  
ходит в раствор совместно с сурьмой. При подщелачивании серно-  
кислого раствора перед осаждением сурьмы, происходит восста-  
новление ртути и окисление сурьмы III, раствор мутнеет и осаж-  
дение сурьмы ализарином С становится невозможным. Это обус-

давливают необходимость предварительного отделения ртути. Для отделения ртути мы применяли соль Рейнеке, а для определения сурьмы в фильтрате от рейнеката ртути, мы предварительно изучили возможность осаждения сурьмы ализарином С в присутствии соли Рейнеке.

В первую очередь надо было выяснить поведение соли Рейнеке при подщелачивании раствора и добавлении ализарина С. Опыты показали, что щелочь и ализарин С не реагируют с солью Рейнеке. После этого была определена сурьма в фильтрате от рейнеката ртути. Перед осаждением сурьмы ализарином С была прибавлена щавелевая кислота для связывания железа в комплекс.

Результаты этих опытов приведены в таблице 29.

Таблица 29.

Результаты определения сурьмы в фильтрате  
от рейнеката ртути

| №№<br>ПП | Взято мг |      |       | Получен<br>Sb<br>мг | Ошибка<br>на Sb<br>мг |
|----------|----------|------|-------|---------------------|-----------------------|
|          | Sb'''    | Hg'' | Fe''' |                     |                       |
| 1        | 10,0     | 1,35 | 24,8  | 9,43                | -0,57                 |
| 2        | "        | 2,70 | "     | 9,56                | -0,44                 |
| 3        | 2,5      | "    | "     | 2,46                | -0,04                 |
| 4        | 5,0      | 20,0 | "     | 4,68                | -0,32                 |
| 5        | 10,0     | 18,0 | "     | 9,56                | -0,44                 |
| 6        | 5,0      | 20,0 | "     | 4,87                | -0,13                 |
| 7        | 25,0     | 45,0 | "     | 22,40               | -2,60                 |

Эти данные показывают, что выделение сурьмы ализарином С в ртутных рудах, после отделения ртути солью Рейнеке дает удовлетворительные результаты.

д) Осаждение сурьмы ализарином С в присутствии висмута

Поскольку висмут, находясь в одной подгруппе с сурьмой обладает сходными с ней свойствами, мы сочли нужным изучить влияние этого элемента на осаждение сурьмы ализарином С.

С этой целью мы провели следующие опыты.

Брали определенное количество сурьмы в виде стандартного раствора, вносили туда разные количества стандартного раствора висмута, добавляли раствор едкого натра до получения слабнокислой среды и осаждали сурьму ализарином С. В случаях, когда в раствор вносили 5- 10 мг висмута, осаждение ализарината сурьмы проходило нормально; в случаях же, когда брали 15-20-25 мг висмута, последний выпадал в виде основной соли белого цвета. Результаты определения даны в таблице 30.

Таблица 30.

Осаждение сурьмы ализарином С в присутствии висмута

| №№<br>ПП | Взято<br>Sb<br>мг | Внесено<br>Bi<br>мг | Получено<br>Sb<br>мг | Ошибка<br>на Sb<br>мг |
|----------|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|
| 1        | 10,0              | 5,0                 | 10,0                 | + 0,00                |
| 2        | "                 | "                   | 10,01                | - 0,01                |
| 3        | "                 | 10,0                | 10,41                | + 0,41                |
| 4        | 10,37             | 15,0                | 2,00                 | - 8,37                |
| 5        | "                 | "                   | 2,06                 | - 8,31                |
| 6        | "                 | 20,0                | 2,19                 | - 8,18                |
| 7        | "                 | 25,0                | 2,28                 | - 8,09                |

На основании этих данных можно предположить, что в присутствии висмута, при подщелачивании сурьмосодержащего раствора происходит осаждение основной соли соосаждающее сурьму. Последняя при растворении ализарината сурьмы остается на фильтре, что дает для сурьмы заниженные результаты.

е) Выделение сурьмы ализарином С в присутствии олова и кадмия

С целью изучения влияния олова и кадмия на осаждение сурьмы ализарином С опыты проводили следующим образом: брали стандартный раствор сурьмы и вносили туда сернокислый раствор четырехвалентного олова<sup>1)</sup> содержащий 5 мг олова и по подщелачиванию раствора добавляли несколько миллилитров соляной кислоты после чего осаждали сурьму ализарином С, при этом сурьму осаждали количественно, но совместно с оловом, следовательно, олово, хотя не мешает выделению сурьмы ализарином С, но в присутствии его не удается получить чистого осадка ализарината сурьмы. Олово при добавлении к исследуемому раствору едкого натра, еще в кислой среде образует белую муть, которая устраняется при предварительном добавлении щавелевой кислоты, но тогда осаждается в виде красного осадка.

В присутствии 10-100 мг кадмия осаждение сурьмы ализарином С проходит вполне удовлетворительно. Присутствие взятого количества кадмия не затрудняет создание среды нуж-

---

1) Для получения раствора олова растворяли металлическое олово в серной кислоте (1:3) и нагревали до появления паров серной кислоты, после этого добавляли 12 мл-ов соляной кислоты и разбавляли до 100 мл.

ной для осаждения и коагуляции осадка ализарината сурьмы. Промывание ализарината сурьмы производили до отрицательной реакции на кадмий. Полное отмывание кадмия проверяли раствором дифенилкарбазида. Промытый ализаринат растворяли в серной кислоте ( 1:3) и в нем определяли сурьму и кадмий. Результаты этих опытов приведены в таблице 31.

Таблица 31.

Выделение ализарината сурьмы в присутствии кадмия

| №№<br>п/п | Взято<br>Sb <sup>3+</sup><br>мг | Внесено<br>Cd <sup>2+</sup><br>мг | Получено<br>Sb<br>мг | Ошибка<br>на Sb<br>мг |
|-----------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------|
| 1         | 12,72                           | 10                                | 12,43                | -0,29                 |
| 2         | "                               | 50                                | 12,60                | -0,12                 |
| 3         | "                               | 100                               | 12,48                | -0,24                 |

Эти данные показывают, что присутствие кадмия не мешает количественному выделению сурьмы ализарином С. В осадке ализарината сурьмы кадмий не был найден. Это указывает на то, что при осаждении сурьмы ализарином С в присутствии кадмия происходит их количественное разделение.

ж) Выделение ализарината сурьмы в присутствии вольфрама и молибдена

С целью выяснения возможности определения сурьмы в присутствии вольфрама и молибдена были поставлены опыты на

стандартных растворах содержащих эти элементы. При этом брали определенное количество сурьмы и вносили разные количества вольфрама и молибдена. При осаждении сурьмы ализарином С в присутствии молибдена раствор приобретал красный цвет.

Опыты показали, что молибден от 10-до 100 мг и вольфрам от 1-го до 20 мг, выделению сурьмы не мешает, но при более высоких содержаниях вольфрама получаются заниженные результаты.

В сурьмяных рудах многих месторождений вольфрам редко превышает сотые и десятые доли %, поэтому присутствие вольфрама не будет мешать при выделении сурьмы ализарином С.

#### 14. Определение сурьмы в различных сурьмяных рудах и продуктов их переработки ализарином С.

После того как многочисленными опытами на стандартных растворах мы выяснили пригодность ализарина С для разделения сурьмы и мышьяка, изучили влияние различных сопутствующих элементов и установили условия для полного осаждения сурьмы ализарином С, опыты были произведены на природных объектах. Объектом исследования служили антимонит и сурьмяно-мышьяковые руды различных месторождений.

##### а) Определение сурьмы в сурьмяно-мышьяковых рудах ализарином С.

В круглодонные колбы на 100 мл помещали навеску тонкоизмельченной руды, добавляли 2-3 г б/в сульфата натрия, при-

ливали 20 мл концентрированной серной кислоты и нагревали до полного разложения руды. В процессе разложения с целью восстановления окисленных сурьмяных минералов добавляли кусочек ( 1/4 часть 9-см бумажного беззольного фильтра).

После полного разложения навески, содержимое колбы охлаждали, постепенно добавляли 10 мл концентрированной соляной кислоты и после разбавления водой до 100 мл, подогревали до растворения солей и отфильтровывали в 200 мл-вую мерную колбу. Остаток на фильтре 4-5 раз промывали водой, подкисленной соляной кислотой и по охлаждении содержимое колбы доводили водой до метки. Из этого раствора брали аликвотную часть 25-100 мл в зависимости от возможного количества сурьмы, <sup>1)</sup> нейтрализовали сернокислый раствор 20%-ным раствором едкой щелочи ( в присутствии метилоранжа) до слабокислой реакции и на холоду осаждали сурьму 0,5%-ным раствором ализарина С. Осадок 5-6 раз промывали 5%-ным раствором сульфата натрия, слабо подкисленного по метилоранжу серной кислотой , после чего ( на фильтре) растворяли постепенным добавлением 100 мл разбавленной ( 1:3) серной кислоты, фильтр же тщательно промывали малыми порциями воды. Полученный раствор обесцвечивали при подогревании  $N$  -ным раствором перманганата калия. В бесцветном растворе восстанавливали сурьму сульфитом натрия и кипячением удаляли из раствора избыток сернистого газа. После этого раствор объемом 100 мл подогревали, примерно до 50-60°C, добавляли 5 мл

---

1) Добавляли от 0,2-0,4 г.щавелевую кислоту( в зависимости от содержания железа).

концентрированной соляной кислоты и оттитровывали сурьму (Ш) броматом калия.

Для сравнения, определения сурьмы в рудах производились также классическим сероводородным методом.

Полученные результаты приведены в таблице 32.

Таблица 32.

Сравнительные данные определения сурьмы в сурьмяно-мышьяковых рудах ализарином С и сероводородом

| № п/п | Наименование пробы   | Навеска г | Получено сурьмы в %-ах |               |
|-------|----------------------|-----------|------------------------|---------------|
|       |                      |           | ализарином С           | сероводородом |
| 1     | Антимонит            | 0,1000    | 57,00                  | 57,20         |
| 2     | Антимонит + реальгар | 0,2000    | 41,15; 41,64           | 41,72 41,96   |
| 3     | Антимонит            | 0,1000    | 56,74; 57,04           | 57,23 57,04   |
| 4     | 3954                 | "         | 6,30; 6,26             | 6,20 6,15     |
| 5     | 3952                 | "         | 11,10; 11,07           | 10,82 10,90   |
| 6     | 3928                 | "         | 1,64; 1,78             | 1,68          |
| 7     | 3501                 | "         | 13,74                  | 13,93         |
| 8     | 3499                 | "         | 5,20                   | 4,64          |
| 9     | 3730                 | "         | 5,11                   | 5,29          |
| 10    | 4160                 | "         | 2,82                   | 2,71          |
| 11    | 4161                 | "         | 13,08                  | 12,90         |
| 12    | 4                    | "         | 8,43; 8,24             | 8,52; 8,64    |
| 13    | Сурьмяный концентрат | "         | 59,54; 59,05<br>59,36  | 59,63;        |

Таблица 32.

| №№<br>п/п | Наименование<br>пробы | Навеска<br>г | Получено сурьмы в %%-ах |               |
|-----------|-----------------------|--------------|-------------------------|---------------|
|           |                       |              | ализарином С            | сероводородом |
| 14        | 4                     | "            | 58,46                   | 60,63         |
| 15        | 3948                  | "            | 0,15                    | 0,18          |
| 16        | 3824                  | "            | 0,15                    | 0,20          |
| 17        | 558                   | "            | 5,89                    | 5,72          |
| 18        | 851                   | "            | 3,31                    | 3,10          |
| 19        | 556                   | "            | 13,72                   | 13,14         |
| 20        | 559                   | "            | 20,30                   | 20,30         |
| 21        | 553                   | "            | 23,37                   | 23,48         |
| 22        | 36                    | "            | 3,08                    | 3,12          |
| 23        | 108                   | "            | 9,98                    | 10,05         |
| 24        | 95                    | "            | 5,36                    | 5,56          |
| 25        | 107                   | "            | 7,20                    | 7,64          |
| 26        | 19                    | "            | 7,70                    | 7,90          |
| 27        | 29                    | "            | 5,99                    | 5,85;6,24     |
| 28        | 99                    | "            | 9,25                    | 8,80          |
| 29        | 63                    | "            | 1,95                    | 1,92;2,28     |
| 30        | 106                   | "            | 18,00                   | 18,77         |

Как видно из приведенных данных, результаты определения сурьмы, полученные ализариновым и сероводородным методом совпадают довольно удовлетворительно.

б) Определение сурьмы в сурьмяно-мышьяко-  
вых полиметаллических рудах .

При изучении возможности определения сурьмы в полиметаллических рудах, после ее выделения ализарином С, мы учитывали тот факт, что при анализе сурьмяно-полиметаллических руд требуется количественное определение свинца и сурьмы, поэтому надо было точно определить условия, при которых сурьма количественно переходит в раствор, а свинец останется в нерастворенном остатке. Обычно, после разложения пробы, с целью количественного перевода  $Sb^{+++}$  в раствор, при разбавлении сурьму-содержащих растворов добавляют винную кислоту. (24)

Для полного перевода сурьмы в раствор мы, основываясь на ранее установленном нами факте, что свинец количественно выделяется в присутствии 0,3-0,5 г винной кислоты, также применяли винную кислоту. (110)

Полиметаллическую руду растворяли в серной кислоте в присутствии  $Na_2SO_4$  или же в азотной кислоте, после добавления серной кислоты удаляя окислы азота. Присутствующие в растворе элементы восстанавливаются фильтровальной бумагой после чего раствор нагревается до выделения паров серной кислоты, охлаждается и по добавлении 0,3-0,5 г винной кислоты разбавляется примерно до 130-150 мл.

После отстаивания сульфата свинца раствор вместе с нерастворимым остатком фильтруют. В осадке можно определить свинец объемным, хроматным методом. Фильтрат доводят до 200 мл

и из аликвотной части ( 20-25-50 мл ) осаждают сурьму али-  
заринном С и заканчивают определение, как это приведено в  
предыдущей главе. Результаты определения сурьмы ализаринном  
С, а также сероводородом приведены в таблице 33.

Таблица 33.

Результаты определения сурьмы в полиметалли-  
ческой руде, после выделения сурьмы ализаринном.

| №<br>п/п | Наименование<br>пробы | Навеска<br>г | Получено $S\%$   |               |
|----------|-----------------------|--------------|------------------|---------------|
|          |                       |              | ализаринном<br>С | сероводородом |
| 1        | 376                   | 1,0000       | 1,52             | 1,45          |
| 2        | 321                   | "            | 2,38             | 2,74          |
| 3        | 490                   | "            | 1,02             | 1,09          |
| 4        | 436                   | "            | 1,05             | 1,19          |
| 5        | 562                   | "            | 8,96             | 9,08          |
| 6        | 851-1804              | "            | 3,31             | 3,10          |
| 7        | 526                   | "            | 2,86             | 2,56          |
| 8        | 622                   | "            | 2,70             | 2,93          |
| 9        | 661                   | "            | 8,26             | 8,45          |
| 10       | 662                   | "            | 1,82             | 1,71          |

Сходимость приведенных данных указывает на то, что  
сурьму можно определить в полиметаллической руде с удовлет-  
ворительной точностью ализаринном С.

в) Определение сурьмы в продуктах обогащения  
зопхитских сурьмяных руд

С целью проверки применимости ализаринового метода выделения сурьмы для продуктов обогащения сурьмяных руд, были проанализированы несколько продуктов обогащения зопхитских сурьмяных руд. Сурьму выделяли как ализарином, так и ( для сравнения результатов) сероводородом. Ход анализа такой же, как приведенный выше в главе а. Результаты этих опытов приведены в таблице 34.

Таблица 34.

Результаты анализа обогащенных зопхитских сурьмяных руд на содержание сурьмы.

| №№<br>ПП | № хим.<br>анализа | Наименование<br>проб     | Получено Sb %         |               | Примечание                   |
|----------|-------------------|--------------------------|-----------------------|---------------|------------------------------|
|          |                   |                          | ализарином<br>с       | сероводородом |                              |
| 1        | 668               | Сурьмяный кон-т          | 49,75; 51,38          | 52,84; 51,92  | $\alpha = 3,0\%$             |
| 2        | 669               | Пром. прод. 1            | 4,64; 4,57            | 4,44; 4,20    | Анализ удовлетворяет балансу |
| 3        | 670               | Пиритный к-т             | 1,82 ; 1,76           | 1,30; 1,22    |                              |
| 4        | 671               | Мышьяк-концентр.         | 17,42; 16,64          | 1,77; 1,5 ?   |                              |
| 5        | 672               | Пром. прод. П            | 0,34; 0,28            | 0,25; 0,50    |                              |
| 6        | 673               | Хвосты                   | 0,28; 0,28            | 0,11; 0,12    |                              |
| 7        | 674               | Сурьмяный к-т перечищен. | 49,18; 48,70          | 51,92         | $\alpha = 2,98$              |
| 8        | 675               | Пром. продукт            | 3,70; 4,07<br>3,22    | 4,26; 4,26    | анализ удовлетворяет балансу |
| 9        | 676               | Пирит. конц-т            | 21,90; 20,45<br>21,23 | 21,30         |                              |
| 10       | 677               | Мышьяковый к-т           | 4,67                  | 5,25          | 4,26; 4,26                   |

г) Определение сурьмы в сурьмяном сплаве,  
после ее выделения ализарином

Навеску сплава 0,5116 г растворяли при нагревании в 10 мл концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждали, добавляли 10 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляли до 100 мл водой и отфильтровывали осадок. Фильтрат разбавляли до 200 мл. Из этого раствора для осаждения сурьмы ализарином брали 50 мл. Выделение и определение сурьмы проводилось как в вышеописанных опытах. Результаты этих опытов приведены в таблице 35.

Таблица 35.

Результаты анализа сурьмяного сплава

| Наименование<br>пробы | Получено 38 %<br>после выделения<br>ализарином с сероводоро-<br>дом |             | Полу-<br>чено РВ % |
|-----------------------|---|-------------|--------------------|
| Сурьмяной             | 10,56   | 10,67:10,63 | 88,00              |
| сплав                 | 10,36   | 10,63       | 88,28              |

Полученные данные показывают, что результаты определения сурьмы в сплаве ализариновым и сероводородным методами удовлетворительно сходятся.

## ВЫВОДЫ

На основании проведенной экспериментальной работы можно сделать следующие выводы:

1. Предложен новый метод количественного выделения сурьмы, основанный на получении трудно-растворимого ализарината сурьмы.
2. Установлена формула ализарината сурьмы.
3. На основании изучения оптимальных условий количественного выделения сурьмы, разработан ускоренный и упрощенный метод определения сурьмы.
4. Предложенный ализариновый метод выгодно отличается как от наиболее часто применяемого сероводородного, так и от других методов в отношении значительной экономии времени, а так же простотой выполнения при достаточной точности определения.
5. Изучены физико-химические свойства и установлен химический состав ализарината сурьмы.
6. Подобран промывной раствор для ализарината сурьмы.
7. Изучено влияние различных факторов на полноту осаждения сурьмы ализарином с.
8. Установлена оптимальная концентрация сульфата натрия, обуславливающая количественное осаждение сурьмы ализарином с.
9. Изучена также возможность осаждения сурьмы ализарином с из солянокислой, фосфорнокислой и хлорнокислой среды.
10. В результате изучения влияния различных катионов при

осаждении сурьмы ализарином установлено:

- а) Оптимальные условия количественного осаждения сурьмы ализарином в присутствии  $Fe^{+++}$ . Мешающее влияние последнего устраняется переводением железа в оксалатный комплекс.
- б) Хром, цинк, марганец, никель, нобальт, медь, кадмий, молибден, мышьяк и олово не мешают количественному выделению сурьмы ализарином С,
- в) Мешающее влияние на выделение сурьмы ализарином С алюминия выше 50 мг, вольфрама-20 мг и висмута-10мг
- г) Мешающее влияние ртути на выделение сурьмы ализарином С и возможность предварительного удаления ртути солью Рейнеке.

11. Показано, что броматометрическому определению сурьмы не мешает присутствие больших количеств марганца.

12. Проверка ализаринового метода-выделения сурьмы, на образцах наиболее типичных руд ряда месторождений Кавказа, показала удовлетворительную сходимость полученных результатов с результатами сероводородного метода.

13. Установлена возможность выделения сурьмы ализарином С как в разнотипных сурьмяных рудах и продуктах их обогащения, так и для выделения сурьмы в сурьмяном сплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Славинский М.П.-" Физико-химические свойства элементов ", 1952г.,Металлургиздат,стр.399.
2. Корнилов И.И. - " Наука и жизнь" ,1945, № 1
- 3.Фейрхал Л. - " Сурьма,сборник переводных статей из иностранной периодической литературы" 1954г.,Издательство иностранной литературы,стр.65.
4. Поярков В.Э.- Оценка месторождений при поисках и разведках,вып.15.Сурьма и ртуть,1955г. , Госгеолтехиздат ,стр.12.
5. Белаш Ф.Н. - Требования промышленности к качеству минерального сырья,выпуск 17, сурьма,Иша. 1946 г.,Гос.издат.геол.лит.Министерства геологии,стр. 3.
6. Менделеев Д.И.- "Основы химии",1947,Гос.научн.тех.изд. хим.лит.,стр.183.
7. Шишмолкина Н.И.-"Сурьма",1932г.,Цветметиздат,стр.6.
8. Ферсман А.Е. - " Избранные труды",1959г.,У изд. АН СССР, стр. 253.
9. Назаренко В.А. -" Полумикрохимический анализ минералов Полуэктов Н.С. и руд",1950 г.,Госхимиздат,стр.135.
10. Файнберг С.Ю.- " Анализ руд цветных металлов,1953г., Metallurgizdat,стр. 282.
11. Бетехтин А.Г.- " Минералогия",1950 г.,Госгеолиздат, стр. 262.
12. Агладзе Р.И. - " Исследования по получению металлической сурьмы гидро-электрометаллургическим способом из проб руды Гаприндашвили В.И.

Зопхитского месторождения, 1954г., рукопись,  
Тбилиси, Институт металла и горного дела,  
стр. 5.

13. Анализ минерального сырья, 1956 г., Госхимиздат, стр. 514.
14. Твалчрелидзе Т.А. - Веществен. состав и исслед. на обога-  
Вартанян К.Т. тимость сурьмяных рудопроявлений, Чве-  
щур. группы Верхн. Рачи", Отчет КИМС, 15,  
1953г.
15. Некрасов В.Н. - " Курс общей химии", 1948 г., Госхим-  
издат , стр. 432.
16. Латимер В.М. -" Окислительные состояния элементов и  
их потенциал в водных растворах", 1954 г.  
Издательство иностранной литературы,  
стр. 120.
17. Кузнецов В.И.- Журнал анал. химии , Д, 3, 179, (1947).
18. Кузнецов В.И.- Зав. лаб. XI, 9, 772, (1945).
19. Кульберг Л.М.- " Органические реактивы в аналитической  
химии, 1950 г., Госхимиздат, стр. 77-79.
20. Кузнецов В.И. - ДАН СССР , 33, 144 (1941).
21. Назаренко В.А.- Автореферат диссертации на соискание  
ученой степени доктора химических наук,  
1960 г., Москва.
22. " Реакции и реактивы для количественного анализа неор-  
ганических веществ", 1950г., Госхимиздат,  
стр. 42.
23. Кузнецов В.И. - ДАН СССР, 53, 231, (1946).
24. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э.  
Брайт Г.А., Гофман Д.И.- " Практическое руководство по  
неорганическому анализу ", 1957г.,  
Госхимиздат , стр. 290.

25. Бильц Г. - "Количественный анализ", 1933г., ОНТИ Гос-  
Бильц В. химиздат, стр. 319.
26. Остроумов Э.А.- Зав.лаб. IV, 10, 1274, (1935).
27. Цюрюпа М.Г. - "Методы анализа редких и цветных метал-  
лов", Издательство Моск. Унив., 1956, стр.  
162.
28. Тананаев Н.А.- "Дробный анализ", 1950г.,  
Госхимиздат, стр. 123.
29. Клячко Ю.А.  
Шапиро С.А. - "Курс химического качественного анализа"  
1960 г., Госхимиздат, стр. 525.
30. Агеевков В.Г.- "Методы технического анализа руд и  
металлургических продуктов медного  
свинцового и цинкового производства",  
1932г., Цветметиздат, стр. 96.
31. Цивина В.С.  
Добкина Б.Д. - Зав.лаб., 7, 10, ( 1938 ).
32. Пономарев А.И.- "Методы химического анализа минералов  
и горных пород", 1955г., Издательство  
АН СССР, II, стр. 203.
33. Ручик А.С.  
Старостина А.С.- "Методика полного анализа баритовых  
мышьяковых руд", Отчет ГИГХС, 1953г.,  
стр. 10.
34. Beaumish F. E.  
McBryde N. A. - *Analytical Chemistry*, 26, 1, (1954).
35. Galuardi E.  
LLOYD A. - *Z. Analyt. Chemie*, 132, 1.

36. Musil A.  
Gagliardi E.  
Reische K. - *Z. analyt. Chemie*, 342,5(1940).
37. Дымов А.М. - "Технический анализ руд и металлов",  
1949 г., стр.131.
38. "Труды лаборатории геологических управлений трестов  
экспедиций, методы ускоренного химичес-  
кого анализа", 1951г., Госгеолиздат, 1,  
стр.12.
39. Лебова Р.Г.- "Определение мышьяка и сурьмы в рудах",  
Госгеолиздат, 1946 г., стр.11.
40. Солнцев Н.И.-" Сборник научных трудов № 12, Анализ  
руд цветных металлов и продуктов их  
переработки, 1956 г. . . стр.36.
41. Алимарин И.П.  
Руднев Н.Л.  
Гусева Л.И. - " Применение меченных атомов в аналити-  
ческой химии", 1955 г., Издательство АН  
СССР, стр. 13.
42. Кольтгоф И.М.  
Сендэл Е.Б. - Количественный анализ, 1948 , Госхим-  
издат , стр. 122.
43. Коренман И.М.- Успехи химии, XXIII, 1, 89, ( 1954 ).
44. Руднев Н.А. - Журн.анал.химии, X, VIII, 1-3( 1953 ).
45. Остроумов Э.А.  
Масленникова Г.С.- Зав.лаб.9, 5-6, 541 ( 1940 ).
46. Доббинс  
Маркгам  
Эдвардс - Успехи химии 9, 5, 576 ( 1940 ).

47. Лурье Ю.Ю.  
Филиппова Н.А. - Зав.лаб.,XIII,5,545 ( 1947)
48. Лурье Ю.Ю.  
Филиппова Н.А. - Зав. лаб. ,XIV,2, 159,(1948).
49. Зверева М.Н.  
Дмитрева Е.А.- " Методы аналитического определения микросодержания элементов",Изд.Ленинградского университета,вып.19, стр.41, 1960г.
50. Алимарин И.П.  
Виноградов А.П. - Зав.лаб.,УП,5,528 (1938).
51. Виноградов А.П. - "Современные методы анализа редких элементов.Материалы к первому международному совещанию по геологии, минералогии и геохимии редких элементов ",1956г.,Издательство АН СССР стр. 3.
52. Файгль Ф. - Успехи химии ,VI,3,394,(1937).
- 53."Научное наследство"- АН СССР ,1951 ,П,стр.11.
54. Файгль Ф. - Капельный анализ, 1938 г.,Госхимиздат, стр.20.
55. Беручьян С.А.- " Применение органических оснований для разделения металлов",канд.дисс., 1948г.
56. Комарь Н.П.- " Основы качественного химического анализа ",1953г.,Изд.Харьк.Ун-та, стр. 317.
57. Найденский Б.П.- " Введение в аналитическую химию, 1953г.,Изд.Сов.н.стр.35.

58. Остроумов Э.А.- " Применение органических оснований в аналитической химии", 1959г.  
АН СССР, стр. 3.
59. Кузнецов В.И. - Журн.анал.химии, XII,5,606,(1957).
60. Былик Н.А.- Открытие и количественное определение анионов кислородных кислот хлора при помощи органических реактивов", 1950г.  
канд.дисс. 62.
61. Кузнецов В.И.- Зав.лаб. - 7-8,656 ,( 1945 ).
62. Назаренко В.А. - Журн. анал.хим. I ,5-6,322,(1946).
63. Лурье Ю.Ю. - Зав.лаб.IV,3,377, (1935)
64. Лурье Ю.Ю. - Зав.лаб.V ,1,113 ( 1936).
65. Бабко А.К.  
Пилипенко А.Т.- "Колориметрический анализ",  
1952 г. Госхимиздат,219-224.
66. Розанов С.Н.  
Маркова Г.А. - Зав.лаб.IV,9,1023 ( 1935).
67. Кузнецов В.И. и др.- " Химические реактивы и препараты"  
( справочник), 1953г.,188.
68. Сендел Е.В.- "Колориметрическое определение следов металлов " ,1949 г.,Госхимиздат,149.
69. Акад. Демянов Н.Л.  
проф.Феофилактов В.В.- "Химия растительных веществ",  
1933г.,Снабтехиздат ,337.
70. Богословский Б.М.  
Лаптев Н.Г. - "Химия красителей ",  
1960г.,Научн.тех.лит.РСФСР, 204.

71. Сердюк Л.С. - " Труды комиссии по аналитической химии ,XI органические реагенты в аналитической химии" ,1960г. 37.
72. Назарчук Т.Н. - Ук.Х.Ж.XX,4,417, (1954).
73. Кузнецов В.И. - Труды комиссии по аналитической химии XI органические реактивы в аналитической химии,1960г. 37.
74. Палей Т.Н.  
Немодрук А.А.  
Пижава З.Н. - Труды комиссии по аналитической химии XI органические реактивы в аналитической химии ,1960г. 223.
75. Шеллер В.Р.  
Поуэлл А.Р. - " Анализ минераллов и руд редких элементов ,1962 г.,Госгеолтехиздат, 187.
76. Mills E.C.  
Herrmon S.E - Metallurgia, 51,№ 305,151-158(1955)
77. Sarma D.V.N.  
Rachava Rao B.H.S.V. - *Analyt. chim.* 13  
142,(1955).
78. Хухия В.И.  
Арешидзе Т.В. - Зав.лаб. 7, 785 (1955).
79. Nowell M.  
Mason W.B.  
Picola S. - *Analyt Chem.* 21,11,(1949)
80. Попов М.А. - Зав.лаб. XIV,2,178 ,( 1948 )
81. Кузнецов В.И. - Бюллетень ВИМС № 8,20 ,(1944),  
№ 14, .... ( 1946).

82. Никитина Е.И. - Зав.лаб. XVIII, 4, 412, (1952).
83. Веточкин В.Ф. - Зав.лаб. - 3, 31 (1932).
84. Лурье Ю.К.  
Филиппова Н.А.- Зав.лаб. XIX, 7, 771, (1953).
85. Долаберидзе Л.Д.  
Бугианишвили В.К.. - Бюллетень Кавказского Института  
Минерального сырья (КИМС), № 1, 101,  
(1958).
86. Блюм И.А.- "Методы анализа руд цветных металлов  
( рабочие инструкции для лаборантов)"  
1957г. Уралцветметразведка, 40.
87. Лурье Ю.Ю.  
Филиппова Н.А. - Зав.лаб. 1, 30, (1952).
88. Кокорин А.И.  
Полотебнова Н.А. - Труды комиссии по аналитической  
химии, т. VII ( X ), Сборник статей  
по физико-химическим методам ана-  
лиза, 205, (1956).
89. Сабинаина А.Е.  
Золотухина А.П. - Зав. лаб. XV, 5, 288, (1958)
90. Денк Г. - *Fresenius zeitschrift für analytische  
chemie*, 152, 4, 287, (1956).
91. Назаренко В.А.  
Лебедева Н.В. - Журн.анал.хим. X, 5, 288, (1958).
92. Кокорин А.И.  
Козлитина Р.Д.- Зав.лаб. 4, 396, (1953).
93. Кокорин А.И. - Зав.лаб. XII, 1, 64, (1946).

94. Шарке Ч. Ч. - *Analyst*, 53, 373, (1938).  
*Z. anal. Chemie*, 20, 379, (1930).
95. Шапиро М.Я. - *Зав.лаб.* XIII, 9, 986, (1939).
96. Долженко Т.С.  
Зданович И.Д. - *Зав.лаб.* XIII, 9, .., (1939).
97. Лурье Ю.К.  
Таль А.М.  
Флигелман Л.Б. - *Зав.лаб.* XIII, 12, 1222, (1939).
98. Fresenius W  
und Zander - *Handbuch der analytischen  
Chemie*, 11, 1956,  
484.
99. Попов М.А. - "Полевые методы химического анализа"  
1953, Госгеолиздат, 101.
100. Черников Ю.А.  
Колодуб П.А. - *Зав.лаб.* IX, 4, 467 (1940)
101. Тредвел Ф. - "Курс аналитической химии, т.П, коли-  
чественный анализ к.1, весовой анализ,  
1931г., Украинское государственное  
техническое издательство, 117-118.
102. Кузнецов В.И. - *Журн. анал.хим.* II, 2, 67 (1947)
103. "Методы химического анализа минерального сырья", 1955г.  
вып. 1, 26.
104. "Инструкция по ускоренным методам анализа для слуша-  
телей семинара при ВСЕГЕИ, Госгеол-  
издат, 62, (1951).
105. Бабко А.К. - *Зав.лаб.* XI, 11-12, 999 (1945).
106. Занко А.М.  
Бурсук Л.Я. - *Зав.лаб.* VI, 5, 675, (1937).

107. Будников

Жуковский - Ж.П.Х. IX, 11, 2079, ( 1936).

108. Ламблинд Дж. - *Bulletin de la Societe*

*Chimique de France*, вып. № 5-6,  
(1949).

109. Пономарев А.И. - " Методы химического анализа минералов и горных пород АН СССР, 1951, 159-160.

110. Хухия В.Л.

Арешидзе Т.В. -" Применение ализаринового метода разделения сурьмы и мышьяка к рудам, содержащим свинец, ртуть, медь, молибден и вольфрам ", Отчет КИМС, 1955.