

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ И ТЕЛЛУРА В СУРЬМЯНО-ТЕЛЛУРОВОЙ ЛИГАТУРЕ

В. М. АКСЕНЕНКО, И. П. ОНУФРИЕНОК

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

Известно, что сурьму и теллур, когда они находятся совместно, перед определением разделяют. Отделение теллура от сурьмы и других металлов производят восстановлением в кислой среде сернистым газом, хлоргидратом гидразина, сульфатом гидразина и др. [1,2]. Это осложняет анализ особенно при определении сурьмы. Поэтому мы поставили себе целью разработать титриметрические методы определения их без предварительного разделения.

При сравнении нормальных окислительных потенциалов сурьма (V) сурьма (III) + 0,64в и теллур (VI) теллур (IV) + 1,026 видно, что, при совместном присутствии сурьмы (III) и теллура (IV) их можно титровать отдельно.

В основу определения сурьмы и теллура мы положили титрование смеси сурьмы (III) и теллура (IV) в соляно-сернохлорной среде сильными окислителями, такими как перманганат, бромат и бихромат калия. Для фиксирования эквивалентной точки использовали метиловый красный, применяемый обычно в броматометрии.

Наши опыты показали, что для титрования сурьмы (III) в присутствии теллура (IV) наименее пригодным оказался перманганат калия, хотя в практике он с успехом применяется для определения сурьмы в баббитах, типографских металлах и т. п. В присутствии же теллура (IV), когда сурьма уже оттитрована, добавление избытка перманганата не вызывает окрашивания раствора вследствие расхода перманганата на окисление теллуристой кислоты. Конец титрования теллуристой кислоты в этом случае также не удается точно фиксировать, так как вблизи эквивалентной точки резкого окрашивания раствора не происходит. Окраска появляется, когда в растворе еще имеется часть теллуристой кислоты, и постепенно усиливается, не давая резкого перехода. При введении избытка перманганата и при обратном его оттитровании каким-нибудь восстановителем также не получается сходимых результатов.

Бромат калия выгодно отличается от перманганата тем, что он в присутствии метилового красного четко окисляет сурьму и не реагирует с теллуристой кислотой, что нами было использовано для определения сурьмы в присутствии теллура.

Универсально действует бихромат калия, он позволяет определить как сурьму, так и теллур из одной навески, и, кроме того, точно оттитровать их сумму. Сначала оттитровывается сурьма до обесцвечивания метилового красного, затем добавляется избыток бихромата в количестве 5—6 мл, который окисляет теллуристую кислоту до теллуровой. Избыток оставшегося бихромата определяется обычно, т. е. введением избытка титрованного раствора соли Мора и оттитрованием бихроматом калия в присутствии индикатора дифениламина. Прямое же титрование теллуристой кислоты бихроматом калия не дает положительного результата

вследствие недостаточной скорости их взаимодействия. При незначительных содержаниях теллура в образцах прямое определение его из одной навески с сурьмой мало пригодно; использование же больших навесок при сернокислотном разложении, например, свинцовых сплавов весьма неудобно. В таких случаях можно поступать по-разному: в одной из навесок определить их сумму, а из другой навески определить один из них и по разности вычислить другой. Когда же требуется определить одну сурьму, то предпочтению следует отдавать броматному методу.

Экспериментальная часть

Определение сурьмы в присутствии теллура, а также раздельное их титрование, проведенное на искусственных смесях сурьмы (III) и теллура (IV), показало полную сходимость результатов, полученных броматным и бихроматным методами. Растворы сурьмы (III) и теллура (IV) готовили растворением точных навесок соответствующих элементов в серной кислоте. После разбавления водой и добавления соляной кислоты (1:1) титровали или броматом или бихроматом калия в присутствии метилового красного в качестве индикатора. Данные опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Взято г		Найдено г бихроматным методом		Найдено г сурьмы броматным методом
сурьмы	теллура	сурьмы	теллура	
0,0800	0,0398	0,0804	0,0395	—
0,0800	0,0199	0,0802	0,0197	—
0,0400	0,0200	0,0398	0,0203	—
0,0400	0,0347	0,0400	0,0346	—
0,0400	0,0079	0,0397	0,0080	—
0,0398	0,0178			0,0396
0,0406	0,0382			0,0408
0,0422	0,0084			0,0422
0,0209	0,0401			0,0208

Данный метод мы применяли для определения сурьмы и теллура в сурьмяно-теллуровой лигатуре и сплаве, содержащем свинец, сурьму и теллур. Применительно к этим объектам и даем ход анализа.

Ход анализа. Навеску сплава 0,1—0,5 г разлагают 8-20 мл концентрированной серной кислоты в конической колбе емкостью 250—500 мл при нагревании (не допуская кипения) и помешивании. После разложения охлаждают, вводят 30—100 мл воды, 10—15 мл концентрированной соляной кислоты и еще 30—100 мл воды. Смесь кипятят 10—15 минут для удаления сернистого газа. После охлаждения добавляют 2 капли метилового красного и титруют 0,1 н раствором бихромата калия медленно по каплям при энергичном перемешивании до обесцвечивания индикатора. Проверяют полноту окисления сурьмы добавлением 1—2 капель метилового красного.

Расход бихромата калия, пошедший на титрование сурьмы, фиксируют и добавляют его столько, чтобы хватило на окисление теллуристой кислоты с избытком в 5—6 мл, оставляют стоять в течение 30 минут. После стояния добавляют 0,1 н раствор соли Мора с избытком 5—10 мл и избыток ее оттитровывают 0,1 н раствором бихромата калия до сине-фиолетового окрашивания, прибавив перед этим 5 мл соляной кислоты (1:1), 10 мл фосфорной кислоты (1:1) и 2 капли индикатора дифениламина. По расходу 0,1 н раствора бихромата калия вычисляют сурьму и теллур в сплаве.

Если определять одну сурьму, то описанный ход анализа сохраняется без изменения за исключением того, что можно допускать разложение сплава при слабом кипячении с серной кислотой. Титрование производят или бихроматом калия или же броматом калия при температуре 70°. Результаты определения сурьмы и теллура в сурьмяно-теллуровой лигатуре приведены в табл. 2.

Таблица 2

Найдено бихроматным методом		Прошло 0,1 н. раствора бихромата калия на титров. суммы сурьма + теллур ¹⁾	Найдено сурьмы броматным методом, проц.
сурьмы, проц.	теллура, проц.		
77,45	17,62	15,45	—
77,36	17,69	15,45	—
77,40	17,56	15,43	—
—	—	—	77,36
—	—	—	77,36
—	—	—	77,42

¹⁾ Расход 0,1 н. раствора пересчитан на 0,1000 г сплава.

При анализе свинцово-сурьмяно-теллуристых сплавов ход анализа остается в основном таким же, какой принят для определения сурьмы в свинцовых сплавах [3], но с броматометрическим окончанием.

Если есть необходимость вместе с сурьмой определять и теллур, то нужно иметь в виду следующее.

Теллуристая кислота после разложения навески и последующей обработки водой, соляной кислотой и снова водой, затем кипячением находится вся в растворе. В отличие от сурьмы (III) она не осаждается с серно-кислым свинцом. Поэтому после кипячения и охлаждения до 80° раствор сливают с осадка, осадок промывают декантацией 3—4 раза по 20 мл 1н соляной кислотой, растворы после декантации объединяются с первым слитым раствором и в нем определяют сурьму и теллур бихроматным методом. Осаток сурьмы, соосажденный с сернокислым свинцом, растворяют в 4н соляной кислоте и дотитровывают сурьму броматным методом.

Выводы

1. Разработан бихроматный метод определения сурьмы и теллура из одной навески в сурьмяно-теллуровой лигатуре.

2. Выяснено, что определению сурьмы броматным методом не мешает присутствие теллуристой кислоты. Перманганатный метод в аналогичных условиях не пригоден для определения сурьмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, Москва, стр. 352, 1957.

2. Анализ минерального сырья. Сб. под редакцией Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. Госхимиздат, Ленинград, стр. 515, 1956.

3. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. Металлургиздат, Москва, стр. 452, 1949.