

# Turhal cevherinde Antimuan ve Arsenik'in tayini

Yazan :



C. THIELMANN

Arsenik ile birlikte antimuanın kemiyeten tayini için şimidiye kadar tatbik olunan usûller pek muğlak ve uzun zamana mutavakkıfıdır. Antimuanın en muvafık tayin şekli gravimetrik olarak  $Sb_2 S_3$  dirki, bu da en müsaid vaziyette bir tahlil için 8 saatlik bir mesaiye ihtiyaç gösterirdi.

Aşağıdaki usûlle çalışılırsa mezkûr her iki unsurun bittahlil tayininin his edilir derecede çabuk kabili icra olduğunu ve şayanı itimad neticeler verdiğini Turhal cevherinde antimuan ve arsenikin tayini için yapılan müteaddid muayeneler göstermiştir. Cevheri, teksif olunmuş hamızı kibritte hararete maruz bırakılarak antimuan ve arsenik muhteviyatı ye'kûnu titrasyon vasıtasile  $KBr O_3$  ile Tuz ruhlu bir mahlul içinde tayin ve tesbit olunur. Yalnız başına olarak arsenik müşabih 'bir muameleye tabi tutularak destilasyon suretile antimuandan ayrılabilir. Bu da  $KBr O_3$  ile yapılacak bir titrasyon ile kabili tayindir. Bu suretle elde edilen her iki netice arasındaki fark, antimuan muhteviyatını verir. Turhal antimuan cevherinde, sülfid  $Sb_2 S_3$  ( Stibnit ) olarak ve arşen de arsenik (Fe AsS) olarak mevcuttur.

Her iki madenin oksidasyonu, gazat ve rinciye kadar teshin ve teksif olunan hamızı kibrit ile mümkündür ve bu suretle anırdırman ve arşen kendi üç kıymetli şekillerinde tamamen hal olunurlar.

Çok defa cevher, uzun müddet teshin edilse de, teksif olunmuş hamızı kibritle imtizaç etmiyen siyah renkli mürekkebatı ihtiva eder.

Turhaldan alman bir çok numunelerin muayenesinde görüldüğü üzere, bu gibi bir bakiyede ne antimuan ve ne de arşen mevcuttur. Ve bittabi tahlil malzemesi iyice inceltilmiş emniyetle ve tamamen kabili haldir, ve teksif olunmuş hamızı kibritin tesiri oldukça uzun (lâakal bir buçuk saat) devam eder.

Bu suretle elde edilen mahlülün bilâvasıta titrasyonu (Györy'ye nazaran) bilâ kaydı şart mümkündür. Zira bu gibi hususî halde tutya ve bakır gibi muzir unsurlar mevcut değildir. Keza demirin mevcudiyeti dahi titrasyonun normal şekilde cereyanına ve sahîh netice istihsaline müesir değildir.

Ferro irtibatları, madenin muamelesi esnasında, teksif olunmuş hamızı kibrit tarafından tamamen ferro irtibatına okside edilir ki, bu suretle  $KBrO_3$  sarfiyatı üzerine bir gûna tesiri haiz değildir.

Demirin mevcudiyeti, titrasyon için kullanılan mahlülün çok veya az mikdarda yeşilimsi bir renk almasını mucib olur. Mahaza, işbu yeşil renklenme keyfiyeti, renk tahavvülâtının tayinine katiyen mani değildir. Titrasyon mahlülü rengi, renginin yeşilliği hasebile "metil oranj,, ilâvesile kahve rengi olur ve bu renk de titrasyonu

münteha noktasında tekrar açık yeşile inkilâb eder. İşbu renk tahavvülü katidir ve hatta açık pembeden renksizliği mucib olan demirin ademi mevcudiyeti halindeki den daha iyi bir surette tayin ve tesbite medar olur.

Tahlil edilmekte olan maddede kükürt miktarının nisbeten fazla olması halinde teksif olunmuş hamızı kibrit ile muamele edilerek unsurî kükürt ayrılır. Bu halde kısmen süblime edilmiş olur ve teksif olunmuş hamızı kibrit ile uzun müddet teshini halinde de kendisini yalnız kısmen tahammuz eder. Bu halin titrasyon esnasındaki tesirâtı muzirrasma mani olmak için titrasyondan evvel, gayri münhal olarak filitre edilmesi tavsiyeye şayandır.

Yukarıdan beri verilen izahattan sonra Turhal cevherindeki antimuan ve arşenin tayini şu şekilde cereyan eder :

İnce doğulmuş malzemenin 0.5 — 1 g - nı 100 ccm Erlemeyer kabı içinde olarak 10 cm<sup>3</sup> teksif olunmuş hamızı kibritle birlikte ve hamızı kibrit iyice tütmeğe başlayıncaya kadar yarım saat müddetle kum üzerinde ısıtılır.

Soğuduktan sonra su ile 60-70 cm<sup>3</sup>, na kadar hafifletilebilir, 10 cm<sup>3</sup> teksif olunmuş tuzruhu ilâve edilir ve kaynamağa başlayıncaya kadar ısıtılır. Badehu mah-lul ve kükürt filitre edilir ve tuzruhlu sıcak su ile yıkanır. İyice sarıya (demirli) boyanan ve 300 - 400 cm<sup>3</sup> na kadar hafifle tilmiş olarak süzülen maddeye tekrar 10 cm<sup>3</sup> tuzruhu ilâve olunur ve 70 - 80° ye ka-

dar ısıtılır ve n/10 KBrO<sub>3</sub> mahlulü ile titrasyon yapılır.

n/10 KBrO<sub>3</sub> sarfiyatı Sb ye nazaran hesaplanmamıştır. Neticede bittabi mevcut olan arşen mikdarına tevafuk eden yüksek antimuan muhteviyatı elde edilir.

Arşen tayini için, ince doğulmuş malzemenin, 3 - 5 g. mı bir teshin kabına (Blitz usulü ile arşen destilasyon cihazı<sup>1</sup>.) konarak 15 cm<sup>3</sup> teksif olunmuş hamızı kibritle birlikte, bir saat müddetle kumda teshin ve badehu arşen destile edilir. Destile edilen madde içindeki arşen, n/10 KBrO<sub>3</sub> ianesi ve titrasyon yoluyla tesbit olunur.

Bulunan arşen mikdarı ( antimuan hesaplanmamış ) yukarıdanberi bulunan yüksek antimuan muhteviyatından tenzil ve antimuanın sahih kıymeti tesbit olunur.

Bu tarzı mesai sayesinde KBrO<sub>3</sub> ün sarfiyat mecmuu 2 saat zarfında tayin ve tesbit olunabilir. Arşenin tayini için 3 buçuk saatten fazla bir zamana ihtiyaç yoktur. Bu usulün, yukarda tasrih olunan ve antimuanın gravimetrik tayinine medar olan ve uzun zamana ihtiyaç gösteren usule nazaran muhasenatı cami olduğu tebarüz eder. Seri tarzında tahlilât icrasına lüzum hasıl olduğu vakit, muhtelif mesai safahatı ekonomik bir surette taksim edilmek şartıyla, bir kimyager 8 saatlik mesai müddeti zarfında 4 arsenik ve antimuan tahlilini icra ve ikmâl edebilir.

*Dr. F. Meyer ve C. THIELMANN*

[1] W. Blitz, Ausführung quantitativen Analysen (1930) sayfa 338 f.

# Zur Bestimmung von Antimon und Arsen im Erz von Turhal

Bisher waren die Methoden zur quantitativen Bestimmung von Antimon neben Arsen recht umständlich und zeitraubend. Die beste Bestimmung des Antimons war die gravimetrische als  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , bei der die Arbeitszeit im günstigsten Falle 8 Stunden für eine Analyse betrug.

Eine Reihe von Untersuchungen zur Bestimmung von Antimon und Arsen in dem Erz von Turhal haben gezeigt, dass die analytische Bestimmung dieser beiden Elemente wesentlich schneller durchführbar ist und zuverlässige Resultate liefert, wenn man nach folgendem Verfahren arbeitet. Das Erz wird in konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze aufgeschlossen und die Summe der Gehalte an Antimon und Arsen wird durch Titration mit  $\text{KBrO}_3$  in salzäurer Lösung bestimmt. Arsen allein ist nach einem gleichen Aufschluss durch Destillation vom Antimon zu trennen und durch Titration mit  $\text{KBrO}_3$  bestimmbar, so dass sich aus der Differenz der beiden erhaltenen Resultate den Antimongehalt ergibt.

In dem Erz vom Turhal liegt Antimon als Sulfid  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Stibnit) das Arsen als Arsenkies (Fe AsS) vor.

Die Oxydation dieser Mineralien ist bei der Temperatur der bis zum Rauchen erhitzten, konzentrierten Schwefelsäure vollkommen, so dass Antimon und Arsen in ihrer dreiwertigen Form restlos in Lösung gehen.

Vielfach enthält die Gangart des Erzes schwarz gefärbte Bestandteile, die auch durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht aufgeschlossen werden.

Wie die Untersuchungen an zahlreichen Proben von Turhal gezeigt haben, enthält aber ein solcher Rückstand weder Antimon noch Arsen. Beide Elemente gehen mit Sicherheit vollkommen in Lösung, vorausgesetzt natürlich, dass das Analysenmaterial in feinst zerkleinerter Form angewandt wurde, und die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure genügend lange (mindestens 1/2 h) stattgefunden hat.

Die direkte Titration der auf diese Weise erhaltenen Lösung (nach Györy) ist ohne weiteres möglich, da in diesem speziellen Fall störende Elemente wie z. B. Zinn und Kupfer nicht vorhanden sind. Auch die Gegenwart von Eisen beeinträchtigt den normalen Verlauf der Titration und die Erzielung eines richtigen Resultates nicht. Ferroverbindungen werden beim Aufschluss des Materials von der konzentrierten Schwefelsäure restlos zu Ferriverbindungen oxydiert, sind also ohne Einfluss auf den Verbrauch an  $\text{KBrO}_3$ .

Die Gegenwart von Eisen ruft allerdings je nach seiner Menge eine mehr oder weniger starke Grüngelbfärbung der zu titrierenden Flüssigkeit hervor. Diese Grünfärbung ist jedoch der Erkennung des Farbumschlages in keiner Weise hinderlich. Infolge ihrer grünen Farbe nimmt die zu titrierende Flüssigkeit bei Zusatz von Methylorange eine bräunliche Färbung an, die beim Titrationsempfindpunkt wieder in hellgrün übergeht. Dieser Farbumschlag ist scharf und sogar besser zu erkennen als der bei Abwesenheit von Eisen, wo der Umschlag von hellrosa auf farblos erfolgt.

Bei verhältnismässig hohem Gehalt der zu analysierenden Substanz an Sulfidschwefel kommt es bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure gewöhnlich zur Abscheidung von elementarem Schwefel. Dieser sublimiert nur teilweise und oxydiert sich unvollständig auch bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure. Um eine störende Wirkung desselben bei der Titration zu vermeiden, empfiehlt es sich, ihn samt der ungelösten Gangart vor der Titration abzufiltrieren.

Nach dem Gesagten gestaltet sich die Bestimmung von Antimon und Arsen im Erz von Turhal folgendermassen :

0.5 — 1 g des feinst geriebenen Materiales werden in einem 100 ccm Erlenmeyerkolben auf dem Sandbad mit 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure 1/2 h bis zum kraeftigen Rauchen der Schwefelsäure erhitzt.

Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf 60 — 70 cm<sup>3</sup>, versetzt mit 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure und erhitzt bis fast zum Sieden. Darauf filtriert man Gangart und Schwefel ab und wäscht mit warmem salzsäurehaltigem Wasser aus. Das Filtrat, das bei starker Gelbfärbung (Eisen) auf 300 — 400 cm<sup>3</sup> verdünnt wird, wird mit weiteren 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure versetzt, auf 70 — 80° erwärmt und mit n/10 KBrO<sub>3</sub>-Lösung titriert. Der Verbrauch an n/10 KBrO<sub>3</sub> auf Sb umgerechnet, ergibt natürlich einen der vorhandenen Arsenmenge entsprechend zu hohen Antimonengehalt.

Zur Bestimmung des Arsens werden 3-5 g des feingeriebenen Materials in einem Kochkolben (zur Apparatur für die Arsendestillation nach Biltz 1) durch einstündiges Erhitzen mit 15 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure auf dem Sandbade aufgeschlossen und darauf das Arsen

[1] W. Biltz, Ausführung quantitativen Analysen (1930) S. 333 f.

abdestilliert. Im Destillat wird das Arsen durch Titration mit n/10 KBrO<sub>3</sub> bestimmt.

Der gefundene Arsengehalt (auf Antimon umgerechnet) vom oben gefundenen zu hohen Antimonengehalt in Abzug gebracht, wodurch sich der genaue Wert für Antimon ergibt.

Nach dieser Arbeitsweise kann der Gesamtverbrauch an KBrO<sub>3</sub> in 2 Stunden ermittelt werden. Die Arsenbestimmung erfordert nicht mehr als 3 1/2 Stunden. Dies ist ein grosser Vorteil gegenüber der eingangsbeschriebenen Methode, nach der Antimon gravimetrisch bestimmt wurde und die viel mehr Zeit in Anspruch nahm. Sind Serienanalysen, auszuführen, so kann bei ökonomischer Verteilung der verschiedenen Arbeitsgänge ein Chemiker in 8-stündiger Arbeitszeit 4 Arsen und Antimonbestimmungen ausführen.

Ankara : 2/8/1938

**Dr. F. Meyer und Ing. Chem.**

**E. Thielmann**