

CCA - 11

545.12:546.19:549.324.31

## Prilog određivanju arsena u piritu\*

Dušan Živanović

Institut za metalurgiju NRS, Beograd

Hemiska laboratorija, Rudarsko-topioničarski bazen, Bor

Primljeno 16. januara 1956.

Kao što je poznato, arsen se obično određuje metodom destilacije. Količine manje od 1% određuju se ili gravimetrijski, kao piroarsenat, ili fotometrijski (spektrofotometrijski). Čini se, da je za male (semimikro) količine najprikladnija fotometrijska metoda s molibdenskim modrilom (heteropoliiarsenomolibdat).<sup>1</sup>

Kod serijskih analiza — naročito u metalurškim pogonima — potrebno je da se analize arsena izvrše brzo, s dovoljnom tačnošću. Arsen naime igra znatnu ulogu u metalurškim procesima. Tako, na pr., veći procenat arsena uzrokuje znatne poteškoće kod flotacije olovnih ruda, a i način prerađivanja koncentrata olovne rude (80% Pb-koncentrat) ovisi o sadržaju arsena.<sup>2</sup> Slični problemi postoje i u metalurgiji antimona. Za odjeljivanje arsena od antimona prikladna je metoda po Sorumu i Wolfu<sup>3</sup>, koja se zasniva na različitoj rastvorljivosti arsenova i antimonova sulfida ( $As_2S_3$  i  $Sb_2S_3$ ) u 6—7 N solnoj kiselini. Umjesto metode destilacije, često se primjenjuju neke druge metode, na pr. metode, što su ih razradili Evans<sup>4</sup>, Freeman i Mc Nabb<sup>5</sup>, Case<sup>6</sup>, Haslam i Wilkinson<sup>7</sup>, Silverman<sup>8</sup>, te Hirano i Ishii<sup>9</sup>. Svaka od tih metoda ima svojih prednosti i svojih nedostataka.

Godine 1951. objavio je Yachiyo Kakita metodu za izdvajanje i određivanje arsena stanum (II) kloridom<sup>10</sup>. Nedostatak je te metode u tome, što postoji opasnost okluzije teških metalnih iona (Sn) u talogu  $As^0$ . Zbog toga se mogu dobiti netočni, a kod većih količina arsena i neupotrebljivi rezultati, koji su preniski kod titrimetrijske, a previsoki kod gravimetrijske varijante te metode. Arsen se može, prema autorovim navodima, potpuno reducirati samo u 8,5—9,5 N solnoj kiselini, uz dovoljnu količinu  $SnCl_2$ . Redukcija se vrši kuhanjem uz povratno hladilo, a talog reduciranog arsena filtrira se kroz Goochov lončić preko azbesta. Ukoliko se arsen određuje volumetrijski, talog se rastvori u dušičnoj kiselini i odredi titracijom s bikromatom.

### EKSPERIMENTALNI DIO

U ovome radu provjerena je gravimetrijska varijanta metode Y. Kakite na uzorcima piritu, koji su sadržavali male količine arsena, a katkada i nešto bakra.

Prethodno odvajanje silikata izvršeno je po postupku, što su ga Erdey i Rady<sup>11</sup> primijenili kod određivanja zlata u piritu. Jedina je razlika, što se talog, koji je poslije sulfonitričnog raščinjavanja ostao nerastvoren, filtrira kroz stakleni lijevak za filtriranje 1 G4.

\* Priopćeno na II. i IV. Savjetovanju kemičara NR Srbije, Beograd 1952. i 1955.

Raščinjanje uzorka piritu (10 g) obavljeno je smjesom dušične i sumporne kiseline [20 ml  $\text{HNO}_3$  (sp. t. 1,40) + 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sp. t. 1,84)]. Uzorak se, nakon uparavanja do suha, navlaži s 2—3 kapi koncentrirane sumporne kiseline; zatim se doda 50 ml vode, pa se prokuha, kako bi se rastvorili sulfati. Talog se filtrira kroz stakleni lijevak za filtriranje 1 G4 (na vodenoj sisaljci) i ispere više puta vrućom 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-tnom sumpornom kiselinom. Filtrat se upari na kojih 25 ml, doda se 65 ml koncentrirane solne kiseline, pa se zatim  $\text{Fe}^{+++}$ -ioni reduciraju stanum (II) kloridom, dok se ne izgubi žuta boja. Nakon toga doda se još 10 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; čaša se zatim poklopi satnim staklom i ostavi 15—30 minuta na pješčanoj kupelji, kako bi se potpuno reducirao arsen (do  $\text{As}^0$ ). Odmah se zatim filtrira kroz 1 G4, tekućina se temeljito odsiše u vakuumu, a talog se nekoliko puta ispere toplom solnom kiselinom (1 : 5) uz energično sisanje, kako bi se što bolje uklonili  $\text{Sn}^{++}$ -ioni. Talog (čisti arsen) u staklenom lijevku suši se kod 105<sup>0</sup> do konstantne težine, i važe se. (Može se upotrebiti i Goochov lončić).

Tablica I pokazuje rezultate analiza, koje su rađene po gornjoj metodi, u usporedbi s rezultatima, koji su dobiveni metodom destilacije uz bromometrijsku titraciju (bez indikatorske korekcije).

TABLICA I

Određivanje arsena u piritu metodom destilacije i metodom redukcije sa stanum (II) kloridom  
Determination of arsenic in pyrite by means of distillation method and by means of reduction with  $\text{SnCl}_2$

Br. No.	Uzorak Sample	Taloženje s $\text{SnCl}_2$ Precipitation with $\text{SnCl}_2$	Metoda destilacije Destillation method
1	Pirit iz 300 m	0,03% As	0,03% As
2	Pirit iz 301 m	0,15	0,13
3	Pirit iz 302 m	0,07	0,09
4	Pirit iz 303 m	0,53	0,50
5	Pirit iz 304/8 m	0,05	0,05
6	Pirit iz 309/13 m	0,39	0,39
7	Pirit iz 314/18 m	0,38	0,34
8	Pirit iz 319/23 m	0,34	0,33

Kao što se vidi, rezultati postignuti predloženom metodom redukcije arsena stanum(II)kloridom i sušenjem elementarnog arsena dobro se podudaraju s rezultatima dobivenim metodom destilacije. Jedino je rezultat 7. pokusa nešto veći, pa je taj uzorak ponovno analiziran, i to tako, da su za analizu uzete probe sa svakog metra od 309 do 313. Primjenom opisane metode dobiveni su ovi rezultati: 1,28; 0,24; 0,08; 0,16 i 0,10% As, dakle u prosjeku 0,37% As. Iako te probe nisu analizirane i metodom destilacije, što bi bilo potrebno zbog sigurnog zaključivanja, vjerojatno je, da je razlika uzrokovana adsorpcijom  $\text{Sn}^{++}$ -iona u talogu  $\text{As}^0$ .

Predložena metoda prikladna je za serijske analize arsena u piritu, to više, što se uzorci — kod analize u seriji za potrebe flotacije i talionice — uparavaju sumpornom kiselinom do bijeloga dima anhidrida  $\text{SO}_3$ , pa na taj način možemo kod analize arsena uštedjeti na vremenu.

## LITERATURA

1. P. Wyatt, *Analyst* **80** (1955) 368.
2. W. Gründer, *Erzmetall* **6** (1953) 429.
3. C. H. Sorum i H. A. Wolf, *J. Chem. Educ.* **27** (1950) 614.
4. B. S. Evans, *Analyst* **54** (1929) 523.
5. J. H. Freeman i W. M. Mc Nabb, *Anal. Chem.* **20** (1948) 979.
6. O. P. Case, *Anal. Chem.* **20** (1948) 902.
7. J. Haslam i N. T. Wilkinson, *Analyst* **78** (1953) 390.

3. L. Silverman, *Iron Age* **164**, No. 24 (1949) 96.
9. S. Hirano i D. Ishii, *Japan Analyst* **2** (1953) 28; cit. prema C. A. **47** (1953) 5840.
10. Yachiyo Kakita, *Science Repts. Reseach Insts., Tôhoku Univ., Ser. A*, **2**, 477, 483; cit. prema C. A. **46** (1952) 4419, 4420; *Science Repts. Research Insts., Tôhoku Univ., Ser. A*, **3** (1951) 622; cit. prema C. A. **47** (1953) 2082.
11. L. Erdey i G. Rady, *Z. anal. Chem.* **135** (1952) 1.

### ABSTRACT

#### Note on the Determination of Arsenic in Pyrite

Dušan Živanović

A modification of Y. Kakita's method<sup>10</sup> for the determination of arsenic is described and applied to the analyses of pyrite. After separation of silicates in ore and decomposition of pyrite the arsenic is reduced with  $\text{SnCl}_2$ , dried and weighed as  $\text{As}^0$ . The results obtained are in good accordance with those obtained by means of distillation method.

INSTITUTE FOR METALURGY NRS, BEOGRAD  
and

CHEMICAL INSTITUTE,  
MINING AND SMELTING WORKS,  
BOR, SERBIA, YUGOSLAVIA

Received January 16, 1956