



nek zlewki jak i szkiełka zegarkowego, którym była przykryta, należy odparować powstały roztwór na łaźni powietrznej prawie do suchości. Suchą pozostałość zadaje się 80 ml wody gorącej, ogrzewa przez kilka minut i sączy na gorąco. Ponieważ wytworzony w tych warunkach kwas  $\beta$ -cynowy łatwo przechodzi przez sącdek, sączymy go przez możliwie najtwardszy (J. H. Munktells Unrivalled Genuine Swedish Filtering Paper Nr OOH). Po kilkakrotnym przemyciu gorącym rozcieńczonym  $\text{HNO}_3$  osadu zebranego na sączku, suszy się go w suszarce w temperaturze  $110^\circ\text{C}$ ., następnie spala się nie oddzielając osadu od sączka w skośnie ustawionym tygielku porcelanowym aby zapobiec redukcji do metalicznej cyny i następnie wypraża na palniku Meckera lub w piecu elektrycznym aż do osiągnięcia stałej masy.

Ten pierwszy etap postępowania nie odbiega zupełnie od przepi-  
sów normalnie spotykanych przy oddzielaniu cyny w stopach <sup>2</sup>.

Przesącz po kwasie  $\beta$ -cynowym łącznie z roztworami po jego przemyciu odparowuje się na łaźni wodnej prawie do suchości w celu od-  
pędzenia nadmiaru kwasu azotowego. Pozostałość rozcieńcza się 100—  
150 ml zimnej wody destylowanej, zadaje 0,5 ml  $\text{HNO}_3$  stęż., dodaje  
4 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o gęstości 1,25 i po ogrzaniu prawie do wrzenia wkrapla  
się stężony roztwór amoniaku wśród ciągłego mieszania do pH 4. Jeżeli  
pierwsze krople amoniaku strącają bezkształtny osad  $\text{PbHPO}_4$  należy  
wkraplanie przerwać i badany roztwór ogrzewać na łaźni wodnej aż  
do przekształcenia się powstałego osadu w krystaliczny a następnie  
dopiero dodawać roztwór amoniaku do uzyskania wspomnianej warto-  
ści pH. Gdy przesącz po cynie rzeczywiście odparuje się do sucha, a po  
rozpuszczeniu się suchej pozostałości w wodzie nie zakwasi  $\text{HNO}_3$  ale  
wprost zada  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , wówczas wytrąca się  $\text{PbHPO}_4$  w postaci dużych  
i dobrze wykształconych kryształów, lecz wytrącenie to nie jest ilości-  
we. Chcąc takie osiągnąć należy roztwór nad osadem doprowadzić  
amoniakiem do pH 4. Po opadnięciu na dno osadu zbiera się go na twar-  
dym sączku i przemywa zimną destylowaną wodą do zaniku reakcji na  
jon  $\text{PO}_4^{3-}$ . Po wysuszeniu osadu wraz z sączkiem w temperaturze  
 $110^\circ\text{C}$  oddziela się bardzo dokładnie osad od sączka nad czarnym  
błyszczącym papierem. Sącdek spala się w spirali platynowej a pozosta-  
łość łączy się z całą masą osadu, którą z kolei suszy się w temperat-  
rze  $200^\circ\text{C}$  do osiągnięcia stałej masy. Faktor przeliczeniowy dla ołowiu  
wynosi 0,6833.



Ten drugi etap postępowania przy analizie stopów cyna-ołów pokrywa się z przepisem podanym w poprzednio cytowanej pracy.

Sporządzono stopy z czystej cyny i ołowiu. Analizy tych stopów metodą podaną powyżej dały następujące wyniki:

Stop I	Pb	Sn
	69,43%	30,49%
	69,31%	30,46%
	69,43%	30,44%
Srednio	69,39%	30,46%
Stop II *)	60,33%	39,04%
	60,21%	—
	60,32%	38,91%
	60,24%	39,05%
Srednio	60,27%	39,33%

Przez odważenie tych stopów z dodatkiem czystej cyny i przez następne roztwarzanie wspólne tych dwóch składników tzn. stopu i cyny w kwasie azotowym uzyskiwano roztwory o rozmaitej procentowej zawartości cyny i ołowiu. Tabela 1 podaje wyniki analiz, w których oznaczono tylko ołów. Natomiast tabela 2 obejmuje wyniki mieszanin stop+cyna, w których oznaczano zarówno ołów, jak i cynę.

Tak jak podaliśmy przy końcu pracy nad oznaczeniem ołowiu jako  $PbHPO_4$ , metoda ta została wprowadzona do programu zadań studenckich w laboratorium ilościowym naszego Zakładu. W związku z tym należy zaznaczyć, że większość powyższych wyników analiz ujętych w tabeli 1 i 2 jest owocem prac studenckich.

Zagadnienie oznaczania ołowiu obok cyny według tego przepisu można uważać za pozytywnie rozwiązane. Inaczej jednak przedstawia się sprawa oznaczania ołowiu jako  $PbHPO_4$  obok dużych ilości antymonu. Oddzielenie tych dwóch metali nie jest zresztą procesem analitycznie łatwym. Można oddzielić ołów od antymonu przez rozpuszczenie w stężonym  $H_2SO_4$ , następnie rozcieńczenie wodą i odsączenie wytrąconego siarczanu ołowiu. Sposób ten nie nadaje się do dokładnych analiz, gdyż siarczan antymonu jest silnie okludowany przez  $PbSO_4$ . Zastosowanie tego sposobu oddzielania miałyby się z celem w naszych usiłowaniach ze względu na bezcelowość przekształcania  $PbSO_4$

\*) Stop II sporządzono z ołowiu o zawartości ca 0,2% antymonu.

Tabela 1.

Ilość ołowiu w stopie w g	Otrzymano ołowiu w g	$\Delta$	% błędu
0,4818	0,4804	0,0014	- 0,30
0,4105	0,4100	0,0005	- 0,12
0,6391	0,6379	0,0012	- 0,20
0,3736	0,3745	0,0009	+ 0,24
0,5552	0,5551	0 0001	- 0,02
0,5275	0,5288	0,0013	+ 0,16
0,3431	0,3438	0,0007	+ 0,23
0,3951	0,3945	0,0006	- 0,15
0,3938	0,3935	0,0003	- 0,07
0,4050	0,4045	0,0005	- 0,10
0,2801	0,2793	0,0008	- 0,30
0,3127	0,3123	0,0004	- 0,10
0,4731	0,4715	0,0016	- 0,30
0,4378	0,4372	0,0006	- 0,10
0,4161	0,4171	0,0010	+ 0,20
0,3964	0,3957	0,0007	- 0,20
0,4117	0,4119	0,0002	+ 0,05
0,6265	0,6251	0,0014	- 0,23
0,5100	0,5091	0,0009	- 0,20

w  $\text{PbHPO}_4$ . Oddzielenie antymonu od ołowiu przez oddestylowanie trójchlorku antymonu jest bardzo kłopotliwe i długotrwałe. Pozostałby więc sposób oddzielania ołowiu od antymonu oparty na rozpuszczaniu ich stopów w stężonym kwasie azotowym z domieszką kwasu winowego i następnie próbowanie czy z takiego roztworu można wytrącić ołów jako  $\text{PbHPO}_4$ . Już jakościowe badania wskazały, że przy tego rodzaju rozdzielaniu nie da się strącić ołowiu jako  $\text{PbHPO}_4$ , bowiem zagęszczanie takiego roztworu mające na celu odpędzenie nadmiaru kwasu azotowego powodowało tworzenie się osadu zawierającego zarówno antymon, jak i ołów prawdopodobnie w postaci antymonianu ołowiu. Dlatego też usi-



Tabela 2

Ilość ołowiu i cyny w stopie w g	Otrzymano ołowiu i cyny w g	$\Delta$	% błędu
Sn. 0,4244	0,4259	0,0005	+ 0,50
Pb. 0,3738	0,3739	0,0001	+ 0,02
Sn. 0,4362	0,4352	0,0010	- 0,25
Pb. 0,4285	0,4273	0,0013	- 0,30
Sn. 0,4174	0,4187	0,0013	+ 0,20
Pb. 0,3463	0,3459	0,0004	- 0,10
Sn. 0,4757	0,4748	0,0009	- 0,20
Pb. 0,3871	0,3885	0,0014	+ 0,30
Sn. 0,5327	0,5308	0,0020	- 0,30
Pb. 0,3792	0,3804	0,0012	+ 0,30
Sn. 0,3289	0,3287	0,0002	- 0,06
Pb. 0,4818	0,4804	0,0014	- 0,30
Sn. 0,2885	0,2888	0,0003	+ 0,10
Pb. 0,5138	0,5131	0,0007	- 0,16
Sn. 0,5195	0,5197	0,0002	+ 0,04
Pb. 0,3372	0,3366	0,0006	- 0,20
Sn. 0,3759	0,3765	0,0006	+ 0,30
Pb. 0,5805	0,5797	0,0008	- 0,20
Sn. 0,4474	0,4467	0,0007	- 0,20
Pb. 0,3338	0,3338	0,0000	0,00
Sn. 0,3403	0,3393	0,0010	- 0,30
Pb. 0,4838	0,4846	0,0008	+ 0,10
Sn. 0,3878	0,3889	0,0011	+ 0,25
Pb. 0,4290	0,4288	0,0002	- 0,05
Sn. 0,3782	0,3787	0,0005	+ 0,10
Pb. 0,4345	0,4336	0,0009	- 0,20
Sn. 0,3799	0,3811	0,0012	+ 0,30
Pb. 0,4546	0,4547	0,0001	+ 0,02
Sn. 0,3811	0,3805	0,0006	- 0,15
Pb. 0,5823	0,5820	0,0003	- 0,05
Sn. 0,4952	0,4955	0,0003	+ 0,06
Pb. 0,2672	0,2677	0,0005	+ 0,20

łowano dojść do rezultatów przez oddzielenie ołowiu od antymonu rozpuszczając ich stop w kwasie azotowym. Stop o składzie 50% Sb i 50% Pb rozpuszczano w próbkach około 0,8 g w 5 ml stężonego  $\text{HNO}_3$  ogrzewając na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia. Po rozcieńczeniu 80 ml wody odsączano osad powstałego kwasu antymonowego i w przesączu oznaczano ołów jako  $\text{PbHPO}_4$ .

Tabela 3.

L.p.	Ilość ołowiu w stopie w g	Otrzymano ołowiu w g	$\Delta$	% błędu
1.	0,3874	0,3916	0,0042	+ 1,08
2.	0,3926	0,3962	0,0036	+ 0,92
3.	0,4012	0,4046	0,0034	+ 0,85
4.	0,3543	0,3579	0,0036	+ 1,02

Uzyskane w ten sposób wyniki, jak widać z tabeli 3 są za wysokie, co należy tłumaczyć niecałkowitym oddzieleniem antymonu, a co za tym idzie, współwytrąceniem się antymonianu ołowiu z  $\text{PbHPO}_4$ . Chcąc zapobiec współwytrączeniu się antymonianu z  $\text{PbHPO}_4$  w następnych pomiarach dodawano około 0,006 g kwasu winowego, co odpowiadało teoretycznie ilości kwasu winowego potrzebnej do związania 0,004 g antymonu. Wyniki tak uzyskane były wybitnie za niskie. (Pomiar 1 i 2 w tabeli 4). Dodatek kwasu winowego powodował widocznie rozpuszczanie się  $\text{PbHPO}_4$ .

Próby dwukrotnego oddzielania kwasu antymonowego, tzn. odparowywanie przesączu po nim do suchości i ponowne odsączanie części nierozpuszczalnej suchej pozostałości rozpuszczonej w 100 ml gorącej wody +0,5 ml  $\text{HNO}_3$ , również nie doprowadziły do pozytywnych wyników (pozycja 3, 4, 5 tabela 4).

Jeżeli pozostałość po rozpuszczeniu stopu zadawało się mniejszą ilością wody gorącej (50 ml +0,5 ml  $\text{HNO}_3$ ) otrzymane na ołów wyniki (pozycja 6, 7, 8, 9 tab. 4) były za wysokie. Natomiast, jeżeli pozostałość po rozpuszczeniu stopu rozpuściło się zimną wodą +0,5 ml  $\text{HNO}_3$



**Tabela 4.**

L.p.	Ilość ołowiu w stopie w g	Otrzymano ołowiu w g	$\Delta$	% błędu
1.	0,3793	0,3746	0,0047	- 1,24
2.	0,3824	0,3792	0,0068	- 1,07
3.	0,3765	0,3771	0,0006	+ 0,15
4.	0,3924	0,3906	0,0018	- 0,47
5.	0,4006	0,3983	0,0023	- 0,57
6.	0,3723	0,3746	0,0023	+ 0,63
7.	0,3942	0,3972	0,0030	+ 0,74
8.	0,3806	0,3822	0,0012	+ 0,42
9.	0,3832	0,3854	0,0022	+ 0,84
10.	0,3692	0,3672	0,0020	- 0,54
11.	0,3728	0,3720	0,0008	- 0,20
12.	0,3904	0,3875	0,0030	- 0,72
13.	0,3925	0,3906	0,0019	- 0,48

wyniki na ołów były za niskie (poz. 10, 11, 12 i 13 tab. 4). Biorąc pod uwagę, że rozpuszczalność kwasu antymonowego rośnie wybitnie z temperaturą, z powyższych wyników widać, że nie tylko antymon przy tego rodzaju postępowaniu przechodzi do roztworu ołowiu, ale również ołów pozostawał w osadzie kwasu antymonowego.

## LITERATURA

1. Hubicki Wl., Frank B., Trau J. — Annales UMCS Sekcja AA. V. 53, (1950).
2. Kolthoff I. M., Sendell E. — Kolicz . analiz. 615 Moskwa, 1941,

## РЕЗЮМЕ

В настоящей работе показано, что с большим успехом можно применить метод обозначения свинца, как  $PbHPO_4$ , в сплавах с оловом. Однако этот метод не пригоден для отделения антимония от свинца, так как, если отделяется антимоний от свинца в виде сурьмяной кислоты путем растворения данного сплава в азотной кислоте, то и сурьмяная кислота содержит свинец, и свинцовый фильтрат содержит сурьмяную кислоту. Раствор азотнокислого свинца, содержащий сурьмяную кислоту при воздействии фосфорной кислотой дает осадок с большим процентом сурьмянокислого свинца.

## ZUSAMMENFASSUNG

Diese Notiz enthält den Nachweis, dass man die Methode der Bestimmung von Blei als  $PbHPO_4$  mit Erfolg bei Legierungen mit Zinn anwenden kann. Dagegen ist die Methode nicht brauchbar wenn es sich um die Scheidung von Antimon und Blei handelt. Wird nämlich Antimon von Blei in Form von Antimonsäure durch Auflösung der gegebenen Legierung in Salpetersäure geschieden, so enthält die Antimonsäure Blei und das Filtrat auf Blei enthält Antimonsäure. Eine Lösung von Bleinitrat, die Antimonsäure enthält, gibt bei Zusatz von Phosphorsäure Niederschläge, die einen grossen Prozentsatz von Bleiantimonat.



