

# АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Под общей редакцией  
*Ю. Н. КНИПОВИЧ, Ю. В. МОРАЧЕВСКОГО*

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ  
СТЕРЕОТИПНОЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Ленинград • 1969

В книге приводятся практические методы химического анализа природного ископаемого сырья: нерудных ископаемых, руд, природных вод, рассолов и др. В ней отражен опыт химических лабораторий, работающих в области анализа минерального сырья.

Книга предназначена для работников химико-аналитических лабораторий геологической службы, химической, металлургической и других отраслей промышленности, а также в качестве учебного пособия для студентов химико-технологических вузов.

#### *К ЧИТАТЕЛЮ*

*Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу:*

*Ленинград, Невский пр., 28, Ленгосхимиздат*

## СОДЕРЖАНИЕ

Словие . . . . .	1
Список литературы . . . . .	3

### ОБЩАЯ ЧАСТЬ

*М. Ф. Локонов*

#### Подготовка проб к анализу

Цели и задачи и схемы разделки проб . . . . .	7
Методы разделки проб . . . . .	12
1. Подсушка проб . . . . .	12
2. Дробление и измельчение проб . . . . .	16
3. Перемешивание проб . . . . .	17
4. Сокращение проб . . . . .	18
5. Маркировка, запись и хранение проб . . . . .	18
Оборудование для разделки проб . . . . .	19
Оборудование для сокращения проб . . . . .	20
Образцовые машины и установки . . . . .	21
Список литературы . . . . .	24

*С. Г. Чернорук*

#### Определение удельного и объемного весов горных пород и минералов

Общая характеристика методов определения удельного веса . . . . .	26
Снометрический метод определения истинного удельного веса . . . . .	27
Описание пикнометров . . . . .	27
Принцип действия . . . . .	28
Расчет удельного веса . . . . .	29
Определение удельного веса с применением органических жидкостей . . . . .	31
Метод гидростатического взвешивания . . . . .	31
Определение истинного удельного веса . . . . .	32
Определение кажущегося удельного веса (объемный вес) . . . . .	33
Определение без предварительного парафинирования — 33. Определение с предварительным парафинированием — 34.	
Определение объемного веса посредством объемомеров (волюмометров) . . . . .	34
Метод уравнивания плотностей . . . . .	37
Список литературы . . . . .	37

## М. М. Стукалова

## Прямое определение воды

I. Определение воды методом Пенфильда . . . . .	3
II. Определение воды сплавлением навески с вольфраматом натрия . . . . .	3
III. Определение воды сплавлением навески с бихроматом калия . . . . .	4
IV. Определение воды и двуокиси углерода из одной навески . . . . .	4
Литература . . . . .	4

## Ю. В. Морачевский, Ю. Н. Книпович

## Препаративная работа

I. Приготовление растворов заданной концентрации . . . . .	4
1. Растворы с приблизительно установленной концентрацией . . . . .	4
Растворы солей и оснований — 45. Растворы кислот — 46.	
2. Растворы с точно установленной концентрацией . . . . .	4
Растворы для определений, основанных на реакциях нейтрализации — 48. Растворы для определений, основанных на реакциях осаждения — 50. Растворы для определений, основанных на реакциях окисления-восстановления — 51.	
I. Приготовление, испытание на чистоту, очистка и регенерация некоторых реактивов . . . . .	5
1. Дистиллированная вода . . . . .	5
2. Кислоты . . . . .	5
Соляная кислота — 55. Азотная кислота — 56. Серная кислота — 56. Фосфорная кислота — 57. Плавиковая кислота — 57.	
3. Щелочи . . . . .	5
Едкие щелочи (KOH и NaOH) — 58. Аммиак — 59.	
4. Индикаторы . . . . .	5
5. Реактивы, применяемые при определении щелочных металлов . . . . .	5
Карбонат кальция, не содержащий щелочных металлов — 61.	
Хлорид аммония, не содержащий щелочных металлов — 62.	
Карбонат аммония, не содержащий щелочных металлов — 62.	
Спиритово-аммиачный раствор карбоната аммония — 62. Карбонат натрия — 62. Цинк-уранилацетат — 62. Реактивы для определения рубидия и цезия — 63. Приготовление и регенерация раствора дихлорида магния — 63.	
6. Реактивы, применяемые при определении фосфора и мышьяка . . . . .	5
7. Прочие реактивы . . . . .	5
Бифторид калия — 66. Бисульфат калия — 66. Абсолютный спирт — 66. Приготовление карбоната кальция для определения агрессивной угольной кислоты — 67. Приготовление смеси метиленовой и стеариновой кислот из гоняжьего жира — 67. Синтез $\beta$ -инфтодинолина — 68. Регенерация цинхонина и $\beta$ -инфтодинолина — 68. Очистка ртути — 69. Приготовление раствора гипохлорита калия — 71.	
Литература . . . . .	5

## АНАЛИЗ НЕРУДНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Е. А. Сержинская, Ю. Н. Книпович

## Силикаты

Химико-минералогическая характеристика . . . . .	75
Задачи силикатного анализа и его объем . . . . .	76
Разложение силикатных пород . . . . .	76
1. Разложение кислотами . . . . .	76
2. Разложение сплавлением или спеканием . . . . .	77
Сплавление с карбонатами щелочных металлов — 77. Сплавление с бурой — 79. Сплавление с едкими щелочами или перекисью натрия — 80. Разложение спеканием — 80.	
Определение кремнезема . . . . .	80
1. Выделение кремневой кислоты выпариванием с кислотами . . . . .	81
2. Выделение кремневой кислоты желатиной . . . . .	83
3. Выделение и определение дополнительного кремнезема . . . . .	83
4. Определение кремнезема в присутствии фтора и бора . . . . .	81
5. Определение кремнезема в породах с высоким его содержанием . . . . .	83
6. Источники ошибок при определении кремнезема . . . . .	85
Определение элементов группы полуторных окислов . . . . .	86
1. Осаждение тяжелых металлов и платины сероводородом . . . . .	86
2. Определение суммы полуторных окислов . . . . .	85
3. Определение железа, титана и алюминия . . . . .	91
Определение железа — 90. Определение титана — 90. Определение алюминия — 91.	
Определение кальция и магния . . . . .	91
1. Определение кальция . . . . .	92
2. Определение магния . . . . .	91
Фосфатный метод определения магния — 95. Определение магния в виде оксиниолята — 96.	
3. Определение малых количества кальция при высоком содержании магния . . . . .	91
4. Источники ошибок при определении кальция и магния . . . . .	98
Определение закиси железа . . . . .	98
Определение общего содержания железа и двуокиси титана . . . . .	100
Определение щелочных металлов . . . . .	100
1. Определение суммы щелочных металлов . . . . .	102
Разложение пробы спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония — 102. Разложение пробы плавиковой и серной кислотами — 105. Разложение пробы плавиковой кислотой с осаждением гидроокисью кальция — 107.	
2. Определение калия . . . . .	100
Хлоронатный метод определения калия — 109. Диванкридаминатный метод определения калия — 112. Кобальтинитритный метод определения калия — 113.	
3. Определение натрия . . . . .	111
4. Определение лития . . . . .	114
Отделение лития изоамилным спиртом — 115. Отделение лития ацетоном — 116. Колориметрическое определение лития — 117.	
5. Определение рубидия и цезия . . . . .	118
6. Источники ошибок при определении щелочных металлов . . . . .	119
7. Специальные случаи определения щелочных металлов . . . . .	121
Определение марганца . . . . .	122
Определение марганца при малом содержании его в породе . . . . .	122
Определение марганца при высоком содержании его в породе . . . . .	123

XI. Определение двуокси углерода . . . . .	124
XII. Определение фосфора колориметрическим методом . . . . .	126
XIII. Определение конституционной и гигроскопической воды . . . . .	127
XIV. Определение аксессуарных компонентов . . . . .	128
1. Микрокомпоненты осадка полуторных окислов . . . . .	128
2. Цветные металлы . . . . .	129
Поведение в ходе анализа — 129.	
3. Вольфрам и молибден . . . . .	130
4. Никель и кобальт . . . . .	130
5. Барий и стронций . . . . .	130
Определение бария — 130. Определение стронция — 131. Поведение бария и стронция в ходе анализа — 131. Разделение кальция, стронция и бария — 132.	
6. Галогены . . . . .	133
Определение фтора — 133. Определение хлора — 136.	
7. Бор . . . . .	137
8. Сера . . . . .	137
9. Углерод . . . . .	137
XV. Специальные случаи анализа . . . . .	137
1. Неотомые указания по анализу минералов . . . . .	137
Анализ турмалина — 139. Анализ слюд — 140. Минералы группы сидлимилита — 140. Анализ хромовых силикатов — 140.	
2. Анализ глин . . . . .	141
3. Анализ пород с высоким содержанием кремнезема . . . . .	142
Литература . . . . .	142

### Ю. В. Морачевский

#### Карбонатные породы

I. Характеристика состава карбонатных пород . . . . .	144
II. Качественная диагностика карбонатных пород . . . . .	145
III. Объем анализа (определяемые компоненты) . . . . .	148
IV. Неполный технический анализ карбонатных пород . . . . .	149
1. Кальциевый вариант экспрессного анализа . . . . .	151
2. Магнийный вариант экспрессного анализа . . . . .	153
3. Уточненный комбинированный вариант экспрессного анализа . . . . .	154
V. Полный технический анализ карбонатных пород . . . . .	155
1. Определение кремнезема и суммы полуторных окислов . . . . .	156
Схема 1 — 157. Схема 2 — 158. Схема 3 — 159. Схема 4 — 160.	
Схема 5 — 160.	
2. Колориметрическое определение кремнезема . . . . .	161
3. Определение железа, титана и алюминия . . . . .	163
4. Определение кальция и магния . . . . .	163
Определение кальция и магния титрованием трилоном Б — 165.	
Совместное осаждение оксалата кальция и фосфата магния — 166.	
5. Определение гигроскопической воды и потери при прокаливании . . . . .	168
6. Скоростной фазовый анализ с применением гермической весовой установки . . . . .	169
VI. Специальные определения . . . . .	169
1. Определение закисного железа . . . . .	170
2. Определение марганца . . . . .	170
3. Определение серы . . . . .	171
4. Определение фосфора . . . . .	172
5. Определение прочих компонентов . . . . .	172
VII. Фазовый анализ карбонатных пород . . . . .	173
Литература . . . . .	175

## М. М. Стукалова

## Серa

I. Природные соединения . . . . .	176
II. Обзор методов выделения и определения серы . . . . .	176
III. Определение общего содержания серы . . . . .	177
1. Определение серы сплавлением и спеканием . . . . .	178
Сплавление с карбонатами щелочных металлов в присутствии окислителей — 178. Спекание с содой и перманганатом калия — 179. Спекание с содой и окисью цинка или магния — 180.	
2. Разложение кислотами . . . . .	180
Разложение азотной кислотой с хлоратом калия — 180. Разложение царской водкой — 181	
3. Определение серы в присутствии мешающих компонентов . . . . .	182
Определение серы в присутствии хрома — 182. Определение серы в присутствии вольфрама — 183. Определение серы в присутствии фтора — 183. Определение серы в рудах с высоким содержанием олова — 183.	
IV. Определение сульфатной серы . . . . .	184
1. Определение сульфатной серы в нерастворимых сульфатах — барите, азурите и др. . . . .	184
2. Определение серы растворимых сульфатов в рудах . . . . .	184
3. Определение сульфатной серы в материалах, содержащих не разлагаемые соляной кислотой сульфиды . . . . .	185
V. Определение сульфидной серы . . . . .	185
VI. Определение элементарной серы . . . . .	186
1. Определение серы экстрагированием сероуглеродом . . . . .	186
2. Определение серы сульфидным методом . . . . .	187
Литература . . . . .	188

## Ю. В. Морачевский

## Природные соли

I. Химико-минералогическая характеристика . . . . .	189
II. Общие замечания . . . . .	192
1. Выбор пробы и подготовка ее к анализу . . . . .	192
2. Общая схема анализа соли . . . . .	192
III. Общий анализ соляной породы . . . . .	193
1. Приготовление водной вытяжки и определение нерастворимого остатка . . . . .	193
2. Определение кальция . . . . .	195
3. Определение магния . . . . .	196
4. Определение калия . . . . .	197
Определение калия при значительном его содержании — 198. Определение небольших содержаний калия — 200.	
5. Определение натрия . . . . .	200
6. Определение хлор-иона . . . . .	201
7. Определение сульфат-иона . . . . .	202
8. Определение нитрат-иона . . . . .	204
9. Определение карбонат- и бикарбонат-ионов . . . . .	204
10. Определение воды . . . . .	204
11. Заключение . . . . .	206
V. Анализ не растворимого в воде остатка . . . . .	206

Определение микрокомпонентов . . . . .	209
1. Определение бром-иона . . . . .	209
Иодометрический метод — 209. Потенциометрический метод — 210.	
2. Определение фтора . . . . .	212
3. Определение рубидия и цезия . . . . .	212
4. Определение лития . . . . .	214
5. Определение бора . . . . .	214
6. Определение тяжелых металлов . . . . .	215
литература . . . . .	215

## Ю. В. Морачевский

## Сульфаты

I. Гипс и ангидрит . . . . .	216
1. Объем анализа . . . . .	216
2. Разложение навески . . . . .	217
3. Определение трехоксида серы . . . . .	218
Весовое определение трехоксида серы после предварительного отделения кальция — 218. Весовое определение трехоксида серы без предварительного отделения кальция — 219. Объемное определение трехоксида серы — 219.	
4. Упрощенный вариант определения сульфата кальция . . . . .	221
Определение гигроскопической воды — 221.	
5. Технический анализ . . . . .	221
Определение кремнезема — 221. Определение суммы полуторных окислов — 222. Определение кальция и магния — 222. Определение из отдельных навесок — 223.	
6. Полный анализ . . . . .	224
Определение кремнезема — 224. Определение полуторных окислов кальция и магния — 225. Определение бария и стронция — 225. Прочие определения — 226.	
II. Барит и целестин . . . . .	227
1. Анализ барита и баритовых руд . . . . .	227
Определение сульфата бария — 228. Определение общего содержания бария — 229. Определение трехоксида серы — 230. Определение кремнезема — 230. Определение железа — 231. Определение стронция и кальция — 231. Определение потери при прокаливании и гигроскопической воды — 232.	
2. Анализ целестина . . . . .	232
III. Сульфаты алюминия и железа . . . . .	232
1. Анализ сульфатов, растворимых в воде . . . . .	232
2. Анализ сульфатов, не растворимых в воде, но растворяющихся в соляной кислоте . . . . .	234
3. Анализ сульфатов, не растворимых в соляной кислоте . . . . .	235
Анализ нерастворимого остатка — 235. Анализ содовой вытяжки — 235.	
литература . . . . .	235

## В. А. Окнина

## Фосфаты

I. Химико-минералогическая характеристика . . . . .	236
II. Качественное полевое опробование пород на присутствие фосфорной кислоты . . . . .	237

II. Подготовка основной кислотной вытяжки и определение нерастворимого остатка . . . . .	237
V. Методы определения фосфора . . . . .	239
1. Стандартный весовой цитратный метод определения фосфора . . . . .	239
2. Весовой метод определения фосфора в виде пирофосфата магния после выделення фосфоромолибдата аммония . . . . .	240
3. Объемный метод определения фосфора . . . . .	241
4. Ионнообменный метод определения фосфора . . . . .	243
5. Колориметрические методы определения фосфора . . . . .	244
Метод молибденовой сини (Цинцалде-Марковой) — 245. Определение фосфора в растворах, содержащих железо — 246. Метод восстановления фосфоромолибденового комплекса метолом — 246.	
6. Полевой метод определения фосфора с помощью гидростатического взвешивания . . . . .	247
7. Сопоставление данных определения фосфора различными методами . . . . .	250
V. Определение элементов, сопутствующих фосфору . . . . .	250
1. Определение кальция . . . . .	250
2. Определение магния . . . . .	251
3. Определение суммы полуторных окислов . . . . .	251
4. Определение общего содержания железа . . . . .	252
5. Определение алюминия . . . . .	253
6. Определение закиси железа . . . . .	254
7. Определение фтора . . . . .	256
8. Определение хлора . . . . .	256
9. Определение титана и ванадия . . . . .	256
10. Определение углерода органических веществ . . . . .	257
VI. Полный анализ фосфатных минералов . . . . .	257
Литература . . . . .	258

## Ю. Н. Книпович

## Фтор и фториды

I. Природные соединения . . . . .	260
II. Методы определения фтора . . . . .	260
1. Выделение фтора отгонкой в виде кремнефтористоводородной кислоты . . . . .	261
2. Колориметрическое определение фтора . . . . .	263
3. Объемный метод определения фтора титрованием нитратом тория . . . . .	263
4. Определение фтора в виде фторхлористого свинца . . . . .	264
III. Определение фтора и кремнезема из одной навески . . . . .	265
1. Выделение фтора в виде фторида кальция . . . . .	265
Определение фтора — 265. Определение кремнезема — 268.	
2. Выделение фтора в виде фторхлористого свинца . . . . .	268
Определение фтора — 268. Определение кремнезема — 268.	
IV. Определение фторида кальция в флюоритовых рудах . . . . .	269
1. Метод с применением борной кислоты . . . . .	269
2. Метод с применением хлорида алюминия . . . . .	270
3. Метод с применением соляной кислоты и хлорида аммония . . . . .	270
V. Полный анализ фторидов . . . . .	270
1. Определение кремнезема . . . . .	270
Метод разложения кислотами — 271. Метод разложения сплавлением — 271.	
2. Определение остальных компонентов породы . . . . .	271
Литература . . . . .	272

## Ю. Н. Книпович

## Бор и бораты

I. Природные соединения . . . . .	274
II. Качественные реакции на бор . . . . .	274
III. Подготовка раствора для определения бора . . . . .	276
1. Разложение пробы и отделение железа и алюминия . . . . .	277
2. Отгонка борнометилового эфира . . . . .	278
IV. Методы определения бора . . . . .	279
1. Весовой метод определения бора . . . . .	279
2. Колориметрические методы определения бора . . . . .	280
Определение с применением кармина или хинализарина — 280.	
Иодометрический метод — 282.	
3. Объемный метод определения бора . . . . .	283
V. Полный анализ боратовых пород . . . . .	285
Литература . . . . .	285

АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД  
ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

## К. А. Бакаанова

## Железо и его руды

I. Природные соединения . . . . .	287
Состав железных руд — 297.	
II. Разложение железных руд . . . . .	298
III. Определение общего содержания железа . . . . .	299
1. Разложение навески кислотой . . . . .	299
Обработка навески соляной кислотой — 299. Разложение нерастворимого остатка — 300.	
2. Разложение навески спеканием с содой . . . . .	301
IV. Объемное определение железа . . . . .	302
1. Восстановление железа хлоридом олова, удаление его избытка солями ртути и титрование раствором бихромата калия . . . . .	303
2. Восстановление железа хлоридом олова, удаление его избытка раствором бихромата калия и титрование этим же раствором . . . . .	305
3. Восстановление железа хлоридом олова, удаление его избытка солями ртути и титрование раствором перманганата калия . . . . .	306
4. Восстановление железа металлическим висмутом и титрование бихроматом калия . . . . .	307
5. Восстановление железа сероводородом и титрование раствором перманганата калия . . . . .	307
6. Осложнения, вносимые в определение железа присутствием других ионов . . . . .	308
7. Комплексометрический метод определения железа . . . . .	309
8. Меркуриметрический метод определения железа . . . . .	310
V. Определение содержания железа, «растворимого в соляной кислоте» . . . . .	311
VI. Определение закиси железа . . . . .	312
1. Определение закиси железа в легкоразлагаемых рудах . . . . .	312
2. Определение закиси железа в трудноразлагаемых рудах . . . . .	313
3. Определение закиси железа в силикатах и рудах с высоким содержанием силикатов . . . . .	314
4. Определение окиси железа в присутствии небольших количеств сульфидов . . . . .	316

VII. Определение металлического железа . . . . .	316
1. Определение металлического железа обработкой навески раствором сулемы . . . . .	317
2. Определение металлического железа обработкой навески раствором сульфата меди . . . . .	317
VIII. Определение элементов, сопутствующих железу . . . . .	318
1. Определение нерастворимого остатка . . . . .	319
2. Определение кремнезема . . . . .	319
Определение кремнезема из нерастворимого остатка после обработки кислотами — 319. Ускоренный метод определения кремнезема — 320.	
3. Определение серы . . . . .	320
4. Определение фосфора . . . . .	321
Методы, основанные на выделении фосфомолибдата аммония — 321. Колориметрическое определение фосфора в виде фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса — 329. Фотоколориметрический метод определения фосфора восстановлением фосфорно-молибденового комплекса — 331.	
5. Определение гигроскопической воды . . . . .	333
6. Определение потери при прокаливании . . . . .	333
7. Определение алюминия . . . . .	334
Определение алюминия после предварительного отделения железа — 334. Определение алюминия без отделения железа — 338.	
8. Определение хрома, ванадия, марганца, никеля, кобальта и мышьяка . . . . .	340
IX. Полный анализ железных руд . . . . .	342
X. Определение малых количеств железа . . . . .	346
1. Роданидный метод определения железа . . . . .	346
2. Сульфосалициловый метод определения железа . . . . .	347
3. Подготовка растворов к колориметрическому определению железа . . . . .	348
Литература . . . . .	348

*К. А. Бакланова, О. П. Бояршинова*

### Марганец и его руды

I. Природные соединения . . . . .	350
II. Методы разложения марганцевых минералов и руд . . . . .	350
III. Общая характеристика методов отделения и определения марганца . . . . .	352
IV. Методы отделения марганца от сопутствующих элементов . . . . .	354
1. Выделение двуокиси марганца из кислых растворов хлоратом калия . . . . .	354
2. Выделение двуокиси марганца из кислых растворов персульфатом аммония . . . . .	355
3. Выделение двуокиси марганца из аммиачного раствора . . . . .	356
4. Отделение марганца от алюминия и железа . . . . .	356
V. Методы определения марганца . . . . .	357
1. Весовые методы определения марганца . . . . .	357
Определение марганца в виде пирофосфата — 357. Определение марганца в виде $Mn_2O_3$ — 358	
2. Объемные методы определения марганца . . . . .	358
Висмутатный метод определения марганца — 359. Персульфатно-серебряный метод определения марганца — 361. Окисление дву-валентного марганца перманганатом калия в нейтральном растворе — 364. Определение марганца в осадке двуокиси — 366.	

3. Колориметрические методы определения марганца . . . . .	367
Подготовка раствора — 368. Окисление марганца персульфатно-серебряным методом — 368. Окисление марганца персульфатно-кобальтовым методом — 369. Окисление марганца периодатом — 369.	
VI. Определение активного кислорода . . . . .	370
1. Восстановление щавелевой кислотой . . . . .	370
2. Восстановление солью закисного железа . . . . .	371
VII. Полный анализ марганцовых руд . . . . .	372
1. Определение кремнезема . . . . .	372
Определение кремнезема в отсутствие бария — 373. Определение кремнезема в присутствии бария — 374.	
2. Выделение и определение марганца, элементов группы полуторных окислов, кальция и магния . . . . .	375
Схемы анализа — 376. Выделение марганца в виде кристаллического сульфида — 377. Определение кальция и магния — 377. Определение железа — 379. Определение титана — 379. Определение алюминия — 379. Определение ванадия — 380. Определение никеля и кобальта — 380.	
3. Определение серы и фосфора . . . . .	380
4. Определение потери при прокаливании . . . . .	380
5. Определение двуокси углерода . . . . .	381
Литература . . . . .	381

*В. М. Ковязина*

### Хром и его руды

I. Природные соединения . . . . .	382
II. Разложение хромовых руд и хромсодержащих пород . . . . .	382
1. Сплавление с перекисью натрия и карбонатом калия-натрия . . . . .	383
2. Сплавление с содой и селитрой . . . . .	384
3. Сплавление с едкой щелочью и селитрой . . . . .	385
4. Сплавление с содой соды и окиси магния . . . . .	385
5. Сплавление с пиросульфатом калия . . . . .	386
6. Сплавление с бурой . . . . .	386
7. Разложение хромита смесью хлорной и серной кислот . . . . .	386
III. Определение больших количеств хрома . . . . .	387
1. Перманганатный метод определения хрома . . . . .	387
2. Иодометрический метод определения хрома . . . . .	389
IV. Определение железа в хромитах . . . . .	389
1. Определение закисного железа . . . . .	389
Разложение серной кислотой в запаянной трубке — 389. Определение закисного железа по А. В. Шенну — 391.	
2. Определение общего содержания железа . . . . .	393
V. Полный анализ хромита . . . . .	393
1. Анализ хромита методом сплавления с перекисью натрия . . . . .	393
Определение кремнезема — 394. Определение алюминия и кремнезема — 394. Определение титана и железа — 396. Определение кальция — 396. Определение магния — 396.	
2. Анализ хромита методом разложения кислотами . . . . .	396
Определение кремнезема и удаление хрома — 397. Определение суммы полуторных окислов осаждением аммиаком — 398. Определение суммы полуторных окислов осаждением пиридином — 399.	

VI. Определение малых количеств хрома в силикатах и рудах . . . . .	401
1. Хроматный метод . . . . .	401
2. Дифенилкарбазидный метод определения хрома . . . . .	402
Литература . . . . .	403

*М. М. Стукалова*

**Никель и его руды**

I. Природные соединения . . . . .	404
II. Разложение никельсодержащих руд и пород . . . . .	404
III. Выделение никеля из растворов . . . . .	405
1. Выделение никеля диметилглиоксимом . . . . .	405
2. Осаждение никеля едкими щелочами . . . . .	405
3. Электролитическое выделение никеля (кобальта) . . . . .	406
IV. Методы определения никеля . . . . .	406
1. Колориметрическое определение никеля . . . . .	406
Ход анализа в отсутствие мешающих элементов — 407. Ход анализа в присутствии мешающих элементов — 407.	
2. Осаждение никеля диметилглиоксимом по методу Чугаева-Брунка с последующим весовым определением . . . . .	410
3. Определение никеля (совместно с кобальтом) электролизом . . . . .	412
V. Схемы полного анализа никелевых (кобальтовых) минералов и пород, содержащих никель . . . . .	413
1. Поведение никеля в ходе анализа . . . . .	413
2. Полный анализ минералов . . . . .	414
Литература . . . . .	415

*М. М. Стукалова*

**Кобальт и его руды**

I. Природные соединения . . . . .	416
II. Разложение кобальтовых руд . . . . .	416
III. Обзор методов выделения и определения кобальта . . . . .	416
IV. Методы выделения кобальта . . . . .	418
1. Выделение кобальта нитритным методом . . . . .	418
2. Подготовка раствора для выделения кобальта . . . . .	418
Отделение металлов сероводородной группы — 419. Отделение металлов группы полутюрных окислов — 419.	
3. Выделение кобальта α-нитрозо-β-нафтоловым методом . . . . .	421
4. Выделение кобальта электролизом . . . . .	422
5. Выделение кобальта в виде сульфида . . . . .	422
V. Методы определения кобальта . . . . .	423
1. Весовые методы определения кобальта . . . . .	424
Нитритный метод определения кобальта — 424. Определение кобальта в виде $\text{Co}_2\text{O}_4$ — 424. Определение кобальта в виде металла — 425.	
2. Колориметрические методы определения кобальта . . . . .	425
Роданидный метод определения кобальта — 425. Определение кобальта с помощью нитроло-β-сти — 427.	
3. Потенциометрический метод определения кобальта . . . . .	429

VI. Схемы анализа кобальтсодержащих руд . . . . .	432
1. Определение кобальта, никеля и железа из одной навески . . . . .	432
2. Анализ руд, содержащих хром . . . . .	432
3. Поведение кобальта в ходе полного анализа . . . . .	433
4. Полный анализ кобальто-мышьяковых минералов и руд . . . . .	433
5. Полный анализ кобальто-марганцевых минералов и руд . . . . .	434
Литература . . . . .	435

## АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

*О. П. Бояршинова*

### СВИНЕЦ, МЕДЬ, ЦИНК, КАДМИЙ И ИХ РУДЫ

I. Природные соединения . . . . .	436
II. Разложение навески полиметаллических руд . . . . .	445

#### Свинец

I. Общая характеристика методов выделения и определения свинца . . . . .	450
II. Методы определения свинца . . . . .	451
1. Объемные методы определения свинца . . . . .	451
Определение свинца при выделении его в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком — 451. Ускоренные хроматные методы определения свинца — 454. Специальные случаи анализа — 455.	
2. Определение свинца весовым методом после выделения его в виде сульфата . . . . .	457
3. Выделение и определение свинца электролитическим методом . . . . .	458
4. Колориметрическое определение малых количеств свинца . . . . .	458
Рубеантный метод — 459. Косвенный молибдатный метод — 460.	

#### Медь

I. Общая характеристика методов выделения и определения меди . . . . .	461
II. Методы определения меди . . . . .	461
1. Объемные методы определения меди . . . . .	461
Выделение меди тиосульфатом иттрия и определение ее нолометрическим методом — 463. Выделение меди сероводородом и определение ее нолометрическим методом — 465. Ускоренный нолофтористый метод определения меди — 466.	
2. Весовые методы определения меди . . . . .	46
Определение меди в форме окиси — 467. Определение меди осаждением солью Рейнке — 468.	
3. Выделение и определение меди электролитическим методом . . . . .	46
4. Экспрессный колориметрический метод определения меди . . . . .	46

#### Цинк

I. Разложение навески . . . . .	470
II. Методы отделения цинка от сопутствующих элементов . . . . .	471
1. Отделение элементов сероводородной группы . . . . .	471
Отделение сероводородом — 471. Отделение меди тиосульфатом натрия — 471.	
2. Отделение цинка от катионов III аналитической группы . . . . .	472
Выделение цинка сероводородом — 472. Выделение цинка метиловым фиолетовым — 473. Выделение цинка экстрагированием розанилиного комплекса — 475. Выделение в осадок катионов, сопутствующих цинку — 477.	

III. Методы определения цинка . . . . .	478
1. Весовые методы определения цинка . . . . .	479
Определение цинка в виде пирофосфата — 479. Определение цинка в виде окиси — 480. Определение цинка в виде тетрагидроамеуркуриата — 480.	
2. Объемные методы определения цинка . . . . .	481
Комплексометрический метод определения цинка — 481. Ферроцианидный метод определения цинка — 482.	
IV. Схемы анализа . . . . .	484

## Кадмий

I. Общие замечания . . . . .	486
II. Методы определения кадмия . . . . .	486
1. Определение кадмия осаждением β-нафтохинолином . . . . .	486
2. Определение кадмия в форме сульфата . . . . .	488
3. Колориметрическое определение кадмия . . . . .	488
Литература . . . . .	489

*М. М. Стукалова*

## Мышьяк и его руды

I. Природные соединения . . . . .	490
II. Разложение мышьяковых руд . . . . .	490
III. Методы выделения и определения мышьяка . . . . .	491
1. Выделение мышьяка отгонкой в виде трихлорида и его объемное определение . . . . .	492
2. Выделение мышьяка гипофосфитом натрия или кальция и его объемное определение . . . . .	495
3. Выделение мышьяка сероводородом и его объемное определение . . . . .	498
4. Иодометрическое определение мышьяка после разложения руды окислительно-щелочной планкой или обработкой кислотами . . . . .	500
Сплавление с содой и селитрой — 501. Сплавление с перекисью натрия — 501. Разложение кислотами — 502.	
5. Ускоренный метод определения мышьяка в рудах и концентратах, не содержащих сурьмы . . . . .	502
6. Ускоренный метод определения мышьяка в реальгаре и аурипигменте . . . . .	503
7. Определение малых количеств мышьяка . . . . .	504
Гипофосфитный метод — 505. Метод Гутцейта — 506. Видоизмененный метод Марша—Бломендаля — 508.	
Литература . . . . .	510

*М. М. Стукалова*

## Сурьма и ее руды

I. Природные соединения . . . . .	511
II. Разложение сурьмяных руд . . . . .	511
1. Разложение руды соляной кислотой в присутствии окислителей . . . . .	512
2. Разложение руды серной кислотой и сульфатом натрия или калия . . . . .	512
3. Разложение руды смесью плавиковой и серной кислот . . . . .	512
4. Разложение руды сплавлением с содой и серой . . . . .	512
5. Разложение руды сплавлением с едким натром и перекисью натрия . . . . .	513
6. Разложение руды спеканием . . . . .	513
7. Комбинированное разложение руды . . . . .	513

III. Отделение сурьмы от сопутствующих элементов . . . . .	514
IV. Методы определения сурьмы . . . . .	514
1. Объемные методы определения сурьмы . . . . .	515
Определение сурьмы в отсутствие мышьяка и меди — 515. Опре-	
деление сурьмы в присутствии мышьяка — 516. Определение	
сурьмы в присутствии мышьяка и меди — 517.	
2. Колориметрические методы определения сурьмы . . . . .	518
Пиридино-ниодидный метод — 518. Определение сурьмы с приме-	
нением метилового фиолетового — 520.	
Литература . . . . .	521

*М. М. Стукалова*

**Висмут и его руды**

I. Природные соединения . . . . .	522
II. Разложение руд, содержащих висмут . . . . .	522
III. Методы выделения висмута . . . . .	523
1. Выделение висмута сероводородом . . . . .	523
2. Выделение висмута в виде бромокиси . . . . .	524
3. Выделение висмута карбонатом аммония . . . . .	526
4. Выделение висмута совместно с гидроксидью железа . . . . .	527
5. Выделение висмута методом внутреннего электролиза . . . . .	527
IV. Методы определения висмута . . . . .	528
1. Колориметрическое определение висмута . . . . .	528
2. Определение висмута в виде окиси . . . . .	530
3. Определение висмута в виде бромокиси . . . . .	531
4. Определение висмута в виде фосфата . . . . .	531
5. Определение висмута методом внутреннего электролиза . . . . .	531
Литература . . . . .	533

*М. М. Стукалова*

**Ртуть и ее руды**

I. Природные соединения . . . . .	534
II. Разложение руд, содержащих ртуть . . . . .	534
III. Методы определения ртути . . . . .	535
1. Ускоренный метод определения ртути возгонкой в трубках Пен-	
фильда . . . . .	535
2. Ускоренный объемный метод определения ртути . . . . .	537
3. Определение ртути в виде амальгамы золота . . . . .	538
4. Колориметрическое определение ртути . . . . .	539
Литература . . . . .	541

*Л. И. Чувенко*

**Олово и его руды**

I. Природные соединения . . . . .	542
II. Выбор метода разложения пробы и определения олова . . . . .	542
III. Методы определения олова . . . . .	544
1. Объемные методы определения олова . . . . .	544
Определение олова без отделения мешающих элементов — 545.	
Определение олова с отделением мешающих элементов — 551.	
Ускоренные методы определения олова — 556.	

2. Колориметрическое определение олова фосфомолибдатным методом	559
3. Весовые методы определения олова	562
Определение олова без отделения мешающих элементов — 562.	
Определение олова с отделением мешающих элементов — 564.	
IV. Полный анализ касситерита	565
1. Общие замечания	565
2. Схема определения примесей в касситерите	566
Разложение пробы и удаление олова — 566. Определение кремнезема — 566. Отделение марганца, кальция и магния — 566. Отделение олова и железа — 567. Выделение ниобия, тантала, титана и циркония — 567. Определение алюминия — 568. Отделение и определение тантала и ниобия — 568. Определение циркония и титана — 568.	
V. Фазовый анализ оловянных руд	568
Определение содержания легкорастворимых коллоидных соединений олова — 570. Определение содержания станнина — 570. Определение содержания касситерита — 571.	
Литература	571

*Ю. Н. Книпович, О. П. Бояршинова, В. М. Ковязина*

### Алюминий и его руды

I. Анализ бокситов	572
1. Анализ бокситов, не содержащих хрома	572
Схема технического анализа боксита — 573. Определение гигроскопической воды — 574. Разложение навески кислотами и определение кремнезема — 574. Разложение навески сплавлением и определение кремнезема — 575. Определение суммы окислов ( $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$ ) — 575. Объемное определение алюминия в бокситах — 576. Определение окиси железа — 577. Определение титана — 577. Определение закиси железа — 578. Определение окиси кальция — 578. Определение потери при прокаливании — 579. Определение содержания прочих компонентов — 579.	
2. Анализ бокситов, содержащих хром	579
Анализ бокситов с большим содержанием хрома — 580. Анализ бокситов с малым содержанием хрома — 581.	
II. Анализ безводных окислов алюминия и труднорастворяемых алюмосиликатов	581
1. Разложение высокоглиноземистых минералов и пород	582
2. Анализ корунда	583
3. Анализ труднорастворяемых алюмосиликатов (андалузит, киаинит)	587
4. Полный анализ кианитовых и андалузитовых пород	587
Литература	588

*Ю. Н. Книпович*

### Схемы полного анализа руд цветных металлов

I. Анализ полиметаллической руды	589
1. Схема анализа без деления раствора	589
Анализ в серноокислом растворе — 589. Анализ в серноокислом растворе — 590.	
2. Схема анализа с делением раствора	590
3. Определения из специальных навесок	591

II. Особенности анализа руд различных типов . . . . .	591
Медные руды — 591. Свинцовые руды — 592. Цинковые руды — 593.	
Мышьяковые руды — 593. Сурьмяные руды — 594. Сульфидные	
минералы и руды сложного состава — 594. Оловянные руды — 595.	

*В. Г. Сочеванов*

**Применение полярографического метода к определению металлов в рудах**

I. Расчет содержания определяемого иона по данным полярографических измерений . . . . .	599
1. Метод сравнения . . . . .	601
2. Метод калибровочного графика . . . . .	602
3. Метод прямого визуального отсчета . . . . .	602
4. Метод добавки . . . . .	603
5. Построение калибровочного графика . . . . .	603
6. Определение пределов поляризации . . . . .	604
7. Измерение высоты волны и построение графика . . . . .	604
8. Вычисление результатов анализа . . . . .	606
II. Полярографические методы определения меди, кадмия и цинка в рудах	606
1. Определение меди . . . . .	606
2. Определение кадмия . . . . .	607
Упрощенный метод определения кадмия и цинка в сульфидных рудах — 608. Определение кадмия в окисленных рудах — 609.	
Метод определения кадмия, принятый в лаборатории ВСЕГЕИ — 611.	
3. Определение цинка . . . . .	612
Упрощенный метод определения цинка в рудах, содержащих менее 0,5% Мп — 613. Определение цинка в рудах, содержащих до 5% Мп — 614. Определение цинка в рудах, содержащих никель, кобальт, марганец и большие количества меди и железа — 614.	
III. Полярографический метод определения меди, никеля и кобальта в рудах, не содержащих цинка . . . . .	616
IV. Полярографические методы определения свинца в рудах . . . . .	618
1. Определение свинца в полиметаллических рудах . . . . .	619
2. Определение свинца, меди, кадмия и цинка в богатых рудах . . . . .	620
V. Полярографические методы определения олова в рудах . . . . .	620
1. Определение олова в рудах, не содержащих стannина . . . . .	621
2. Определение олова в рудах сульфидным методом . . . . .	623
3. Определение олова методами, принятыми в лаборатории ВСЕГЕИ . . . . .	625
4. Ускоренный метод определения олова в рудах . . . . .	626
5. Фазовый анализ оловянных руд полярографическим методом . . . . .	627
Литература . . . . .	628

**АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Ю. Н. Книпович*

**Бериллий**

I. Природные соединения . . . . .	629
II. Аналитическая характеристика . . . . .	629
III. Методы разложения бериллиевых минералов и пород, содержащих бериллий . . . . .	630

IV. Методы отделения и определения бериллия . . . . .	631
1. Весовой трилоно-фосфатный метод отделения и определения бериллия . . . . .	632
2. Содовый метод отделения и определения бериллия . . . . .	633
3. Оксихинолиновый метод отделения и определения бериллия . . . . .	634
4. Весовое определение бериллия . . . . .	635
5. Объемный трилоно-арсенатный метод определения бериллия . . . . .	636
6. Колориметрические методы определения бериллия . . . . .	637
Хинализариновый метод — 638. Бериллоновый метод — 640.	
V. Анализа бериллиевых минералов и руд . . . . .	642
Литература . . . . .	643

## В. С. Быкова

## Ниобий и тантал

I. Природные соединения . . . . .	646
II. Аналитическая характеристика . . . . .	647
III. Разложение тантало-ниобиевых минералов и руд . . . . .	652
1. Разложение серной кислотой . . . . .	653
2. Разложение сплавлением с пиросульфатом калия или натрия . . . . .	653
3. Разложение смесью сульфата аммония и серной кислоты . . . . .	654
4. Разложение плавиковой кислотой . . . . .	655
5. Разложение сплавлением с кислым фторидом калия . . . . .	655
6. Разложение смесью плавиковой и серной кислот . . . . .	655
7. Разложение сплавлением со щелочами . . . . .	656
8. Перевод разложенной навески в раствор . . . . .	656
Растворение в винной кислоте — 656. Растворение с применением перекиси водорода — 657. Растворение в оксалате аммония — 657.	
IV. Методы отделения ниобия и тантала от сопутствующих элементов . . . . .	657
1. Отделение кремневой кислоты . . . . .	658
2. Отделение элементов сероводородной группы . . . . .	658
3. Отделение олова . . . . .	659
4. Отделение железа, марганца, никеля, кобальта и цинка сульфидом аммония . . . . .	660
5. Отделение редкоземельных элементов . . . . .	661
6. Выделение ниобия и тантала методом виннокислого гидролиза . . . . .	662
7. Выделение ниобия и тантала купфером . . . . .	663
8. Выделение ниобия, тантала и титана таннином . . . . .	665
Осаждение таннином в слабокислой оксалатной среде — 665.	
Осаждение таннином в нейтральной или слабоаммиачной среде — 666.	
9. Выделение ниобия и тантала фениларсоновой кислотой . . . . .	666
10. Выделение ниобия и тантала методом гидролиза . . . . .	666
11. Выделение малых количеств земельных кислот из растворов, содержащих органические вещества и аммонийные соли . . . . .	667
12. Отделение тантала и ниобия от титана . . . . .	668
Танниновый метод — 669. Пирогалазовый метод — 671.	
13. Отделение тантала и ниобия от циркония . . . . .	671
14. Отделение ниобия и тантала от вольфрама . . . . .	673
V. Методы разделения ниобия и тантала . . . . .	676
1. Гипофосфитный метод И. П. Алимарина и Т. А. Буровой . . . . .	676
2. Танниновый метод . . . . .	678
3. Упрощенный танниновый метод . . . . .	679
4. Хроматографический метод . . . . .	680
5. Экстракционный метод . . . . .	682

VI. Колориметрические методы определения ниобия и тантала . . . . .	683
1. Роданидный метод определения ниобия . . . . .	683
2. Пирогалловый метод определения ниобия и тантала . . . . .	684
3. Прочие методы определения ниобия и тантала . . . . .	685
VII. Методы определения ниобия и тантала в рудах . . . . .	686
1. Абсорбциометрический метод определения ниобия и тантала без отделения сопутствующих элементов . . . . .	687
2. Абсорбциометрический метод определения ниобия и тантала с отделением сопутствующих элементов . . . . .	689
3. Хроматографический метод определения ниобия и тантала . . . . .	691
4. Пирогаллово-танининовый метод определения ниобия и тантала . . . . .	693
Определение малых содержаний ниобия и тантала в рудах — 694.	
Определение больших содержаний ниобия и тантала в рудах — 697.	
Определение ниобия и тантала в рудах, содержащих касситерит — 699.	
5. Экстракционный метод определения тантала . . . . .	700
6. Экспрессный роданидный метод определения ниобия . . . . .	702
7. Определение общего содержания тантала и ниобия методом дифференциального гидролиза . . . . .	703
VIII. Схемы полного анализа тантало-ниобиевых минералов и руд . . . . .	704
1. Тартратная схема . . . . .	705
2. Фторидная схема . . . . .	708
Разложение навески — 708. Анализ фракции, не растворимой в плавиковой кислоте — 709. Анализ фракции, растворимой в плавиковой кислоте — 714.	
3. Оксалатная схема . . . . .	716
4. Поведение ниобия и тантала в ходе анализа горных пород . . . . .	719
Литература . . . . .	719

### Ю. Н. Книпович

#### Редкоземельные элементы

I. Природные соединения . . . . .	721
II. Аналитическая характеристика . . . . .	722
III. Отделение суммы редкоземельных металлов от сопутствующих элементов . . . . .	726
1. Осаждение щавелевой кислотой . . . . .	726
2. Осаждение плавиковой кислотой . . . . .	727
3. Осаждение в виде гидроокисей . . . . .	727
Осаждение аммиаком — 727. Осаждение едкими щелочами — 727.	
IV. Определение суммы редкоземельных элементов в природных материалах . . . . .	728
1. Анализ редкоземельных минералов и концентратов . . . . .	728
Анализ силикатов и фторкарбонатов — 728. Анализ фосфатов — 730.	
Анализ минералов и концентратов с высоким содержанием титана, ниобия, тантала, циркония — 731.	
2. Определение малых количеств редкоземельных элементов . . . . .	731
Определение в силикатных породах и рудах — 731. Определение в апатитах и фосфоритах — 733.	
V. Разделение редкоземельных элементов . . . . .	734
1. Отделение редкоземельных элементов от тория . . . . .	734
Осаждение тория на атом калия — 734. Осаждение тория перекисью водорода — 735.	

2. Отделение и определение церия . . . . .	736
Иодатный метод выделения церия — 736. Броматный метод выделения церия — 738. Объемное определение церия — 739. Колориметрическое определение церия — 740.	
3. Приближенное разделение цериевой и иттриевой групп . . . . .	740
4. Отделение и определение скандия . . . . .	741
VI. Схемы полного анализа редкоземельных минералов и пород, содержащих редкоземельные элементы . . . . .	742
1. Анализ редкоземельных минералов и концентратов . . . . .	742
Силикаты — 742. Фосфаты — 743.	
2. Анализ пород, содержащих редкоземельные элементы . . . . .	743
Литература . . . . .	744

## Ю. Н. Книпович

## Титан

I. Природные соединения . . . . .	745
II. Аналитическая характеристика . . . . .	745
III. Разложение титановых руд . . . . .	747
IV. Отделение титана от сопутствующих элементов . . . . .	747
V. Методы определения титана . . . . .	748
1. Объемное определение титана . . . . .	748
2. Колориметрическое определение титана . . . . .	753
3. Весовое определение титана . . . . .	755
VI. Полный анализ титановых минералов и руд . . . . .	755
Рутля и другие окислы титана — 756. Титанистые железняки и титаномагнетиты — 756. Титанаты и титаносиликаты (перовскит, сфен и др.) — 757. Титановобаты и титанаты редкоземельных элементов — 759. Титаносодержащие породы с высоким содержанием кремнезема — 759. Определения из отдельных навесок — 759.	
Литература . . . . .	760

## В. С. Быхова, Ю. Н. Книпович

## Цирконий и гафний

I. Природные соединения . . . . .	761
II. Аналитическая характеристика . . . . .	762
III. Методы переведения в раствор циркониевых минералов и пород, содержащих цирконий . . . . .	764
IV. Методы отделения и определения циркония и гафния . . . . .	767
1. Отделение сопутствующих элементов . . . . .	767
2. Выделение и определение циркония и гафния . . . . .	767
Осаждение купфером — 768. Осаждение фениларсоновой кислотой — 770. Осаждение в виде арсената — 771. Осаждение в виде фосфата — 772. Осаждение мылцальной кислотой — 773. Колориметрическое определение циркония — 774.	
V. Методы аналитического обогащения бедных циркониевых руд . . . . .	779
Определение циркония в железистых рудах — 780.	
VI. Схемы полного анализа циркониевых минералов и руд . . . . .	780
Литература . . . . .	782

## Ю. Н. Книпович

## Ванадий

I. Природные соединения . . . . .	783
II. Аналитическая характеристика . . . . .	783
III. Методы разложения пород и руд, содержащих ванадий . . . . .	784
IV. Отделение ванадия от сопутствующих элементов . . . . .	785
1. Отделение ванадия от металлов сероводородной группы . . . . .	785
2. Отделение ванадия от железа, титана и циркония . . . . .	785
3. Отделение ванадия от железа, хрома и меди . . . . .	786
4. Отделение ванадия от хрома, алюминия и фосфора . . . . .	786
5. Отделение ванадия совместно с гидроксидами алюминия и железа . . . . .	786
6. Отделение ванадия в виде ванадата свинца . . . . .	786
V. Методы определения ванадия . . . . .	787
1. Колориметрические методы определения ванадия . . . . .	787
Перекисный метод — 787. Фосфоровольфраматный метод — 788.	
Определение ванадия в присутствии больших количеств хрома — 789.	
2. Объемные методы определения ванадия . . . . .	790
Определение ванадия восстановлением сероводородом или сернистым газом — 790. Определение ванадия восстановлением двухвалентным железом — 791. Определение ванадия в присутствии хрома — 791.	
3. Весовые методы определения ванадия . . . . .	793
Осаждение ванадия купфером — 793. Осаждение ванадия таннином — 794.	
VI. Поведение ванадия в ходе анализа и схемы его аналитического определения в материалах различного состава . . . . .	794
1. Влияние присутствия ванадия на результаты определения других элементов . . . . .	794
2. Схемы определения ванадия в природных материалах . . . . .	795
Литература . . . . .	796

## Ю. Н. Книпович

## Молибден

I. Природные соединения . . . . .	798
II. Аналитическая характеристика . . . . .	798
III. Методы разложения молибденовых руд и минералов . . . . .	800
1. Разложение сплавлением . . . . .	800
2. Разложение кислотами . . . . .	800
IV. Поведение молибдена в ходе анализа и методы его отделения . . . . .	800
1. Отделение молибдена едкими щелочами . . . . .	801
2. Отделение молибдена аммиаком . . . . .	801
3. Отделение в виде молибдата свинца . . . . .	801
4. Отделение молибдена сероводородом . . . . .	802
Осаждение под давлением — 802. Осаждение без применения давления — 803.	
V. Методы определения молибдена . . . . .	803
1. Выбор метода разложения пробы . . . . .	804
2. Колориметрический метод определения молибдена . . . . .	804
Разложение руды — 805. Колориметрическое определение молибдена в отсутствие вольфрама — 807. Колориметрическое определение молибдена в присутствии вольфрама — 809.	

3. Весовые методы определения молибдена . . . . .	810
Определение в виде молибдата свинца — 810. Определение в виде трехокси молибдена — 812.	
4. Объемный метод определения молибдена . . . . .	812
5. Определение окисленного молибдена . . . . .	813
VI. Полный анализ молибденовых руд . . . . .	814
Литература . . . . .	815

## Ю. Н. Книпович

## Вольфрам

I. Природные соединения . . . . .	816
II. Аналитическая характеристика . . . . .	817
III. Методы разложения вольфрамовых руд и минералов . . . . .	818
IV. Методы определения вольфрама . . . . .	818
1. Колориметрические методы определения вольфрама . . . . .	819
Определение вольфрама с применением в качестве восстанови- теля соли трехвалентного титана — 820. Определение вольфрама при очень малом его содержании — 823. Определение вольфрама с применением в качестве восстановителя хлорида олова — 824.	
2. Весовые методы определения вольфрама . . . . .	825
Разложение пробы кислотами и выделение вольфрамовой ки- слоты — 825. Разложение пробы с применением плавиковой кислоты — 827. Осаждение вольфрама органическими реаген- тами — 828. Танинно-цинхониновый (танинно- $\beta$ -нафтохинолино- вый) метод осаждения вольфрама — 829. Ускоренный метод определения вольфрама в концентратах с применением желат- ины — 830.	
V. Определение элементов, сопутствующих вольфраму в рудах и концентратах . . . . .	831
1. Определение кремнезема в вольфрамовых минералах и концентратах . . . . .	831
Весовой метод — 831. Определение кремнезема в шеелите и шеселитовых концентратах — 832. Колориметрический метод — 833.	
2. Определение кремнезема в породах, бедных вольфрамом . . . . .	834
3. Отделение и определение молибдена . . . . .	835
4. Определение олова . . . . .	835
5. Определение мышьяка, меди, висмута и др. . . . .	836
6. Отделение и определение железа . . . . .	836
Отделение железа в виде гидроокиси — 836. Отделение железа в виде сульфида — 836. Определение закисного железа — 837.	
7. Определение марганца . . . . .	837
8. Определение фосфора . . . . .	837
9. Определение ниобия и тантала . . . . .	837
VI. Схемы полного анализа вольфрамовых минералов и концентратов . . . . .	838
Литература . . . . .	839

## М. Н. Смирнов

## Селен и теллур

I. Аналитическая характеристика . . . . .	840
II. Разложение навески и подготовка раствора к определению селена и теллура . . . . .	841
1. Разложение навески кислотой . . . . .	841
2. Разложение навески сплавлением . . . . .	842
3. Разложение навески отгонкой селена и теллура . . . . .	842

III. Выделение селена и теллура и их определение . . . . .	843
1. Выделение селена и теллура . . . . .	843
2. Отделение селена от теллура и весовое определение их при совместном присутствии . . . . .	845
3. Колориметрическое определение селена и теллура . . . . .	846
Подготовка пробы — 846. Обработка осадка — 847. Отделение селена от теллура — 847. Определение селена — 847. Определение теллура — 848.	
IV. Определение селена и теллура в материалах различного состава . . . . .	848
Литература . . . . .	849

*Ю. В. Морачевский*

**Золото, серебро и платиновые металлы**

I. Навеска, обжиг ее . . . . .	851
II. Шихта, расчет состава, реагенты . . . . .	852
III. Тигельная плавка . . . . .	855
IV. Шерберная плавка . . . . .	856
Шерберная плавка свинцового королька — 857. Самостоятельная шерберная плавка — 858.	
V. Плавка на капелях . . . . .	858
VI. Анализ королька, не содержащего платиновых металлов . . . . .	861
VII. Анализ пород, содержащих платиновые металлы . . . . .	862
Обработка королька — 863. Колориметрическое определение платины — 866. Анализ пород, богатых медью — 866.	
VIII. Определение золота мокрым путем . . . . .	867
Литература . . . . .	870

**АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД И РАССОЛОВ**

*А. А. Резников, Е. П. Муликовская*

**Анализ природных вод**

I. Типы химических анализов воды . . . . .	872
II. Формы выражения результатов анализа природных вод . . . . .	873
III. Отбор проб воды для анализа . . . . .	874
1. Общие правила отбора проб . . . . .	874
2. Способы отбора проб воды . . . . .	876
3. Отбор специальных проб воды . . . . .	877
Проба для определения общего содержания двуокиси углерода и гидрокарбонат-иона — 877. Проба для определения агрессивной двуокиси углерода — 878. Проба для определения $\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^-$ в сероводородных водах — 878. Проба для определения железа — 879. Проба для определения растворенного кислорода — 879.	
IV. Полевые гидрохимические лаборатории . . . . .	880
1. Полевая лаборатория для анализа воды в пеших маршрутах системы Резникова и Соколова . . . . .	881
2. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1950 г. . . . .	882
3. Полевая гидрохимическая лаборатория типа 1954 г. . . . .	884
4. Полевая лаборатория для определения неустойчивых компонентов . . . . .	884
5. Полевая лаборатория для определения специфических компонентов нефтяных вод . . . . .	885

6. Лаборатория для гидрохимических поисков рудных месторождений типа ВСЕГИНГЕО—ВСЕГЕИ, 1955 г. . . . .	886
7. Определение физических свойств воды . . . . .	887
1. Определение температуры . . . . .	887
2. Определение прозрачности . . . . .	887
3. Определение взвешенных веществ . . . . .	888
4. Определение осадка и изменения воды при стоянии . . . . .	888
5. Определение цветности . . . . .	888
6. Определение запаха . . . . .	890
7. Определение вкуса . . . . .	890
8. Определение удельного веса . . . . .	890
Определение ареометром — 891. Определение пикнометром — 891.	
VI. Определение концентрации водородных ионов (рН) . . . . .	892
1. Значение определения рН в водах . . . . .	892
2. Общие понятия о рН растворов . . . . .	892
3. Колориметрический метод определения рН . . . . .	895
Определение рН — 899. Введение поправок — 900. Температурная поправка — 900. Колориметрическое определение рН с универсальным индикатором Алямовского — 902.	
4. Электрометрический метод определения рН . . . . .	902
Определение рН с водородным и хингидронным электродами — 904. Определение рН со стеклянным электродом — 909.	
VII. Определение окислительно-восстановительного потенциала $E_h$ . . . . .	914
VIII. Определение двуокиси углерода . . . . .	915
1. Объемное определение двуокиси углерода . . . . .	915
2. Газометрическое определение двуокиси углерода . . . . .	917
3. Весовое определение двуокиси углерода . . . . .	919
IX. Определение агрессивной двуокиси углерода . . . . .	919
1. Экспериментальное определение агрессивной двуокиси углерода . . . . .	919
2. Определение агрессивной двуокиси углерода расчетным путем . . . . .	921
X. Определение кислорода, растворенного в воде . . . . .	921
XI. Определения $H_2S$ , $HS^-$ , $S_2O_3^{2-}$ и $SO_3^{2-}$ . . . . .	923
1. Качественное определение сероводорода . . . . .	923
2. Определение общего содержания соединений серы, окисляемых иодом . . . . .	923
3. Определение общего содержания сероводорода и гидросульфид-иона в специально взятой пробе . . . . .	924
4. Определение $S_2O_3^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ и $(H_2S + HS^-)$ при их совместном присутствии . . . . .	925
5. Определение сероводорода и гидросульфид-иона расчетом по формуле Ауэрбаха . . . . .	926
6. Ориентировочное определение сероводорода и гидросульфид-иона по величине рН . . . . .	926
XII. Определение сухого остатка . . . . .	927
1. Определение сухого остатка с содой . . . . .	927
2. Определение сухого остатка выпариванием с серной кислотой . . . . .	928
XIII. Определение кремневой кислоты . . . . .	929
1. Весовое определение кремневой кислоты . . . . .	929
2. Колориметрическое определение кремневой кислоты . . . . .	930
XIV. Определение железа . . . . .	931
1. Полевое колориметрическое определение иона закисного железа с красной кровяной солью . . . . .	932
2. Определение иона закисного железа с $\alpha$ , $\alpha'$ -дипиридиллом . . . . .	933
3. Объемное определение иона закисного железа . . . . .	933

	4. Полевое колориметрическое определение иона окисного железа . . . . .	933
	5. Сульфосалициловый метод определения иона окисного железа . . . . .	934
	6. Родамицидный метод определения иона окисного железа . . . . .	935
	7. Определение общего содержания железа . . . . .	935
	8. Определение железа восстановлением амальгамой цинка . . . . .	936
	9. Определение полуторных окислов и содержания в них железа . . . . .	936
XV.	Определение иона алюминия . . . . .	936
XVI.	Определение иона марганца . . . . .	937
XVII.	Определение меди, висмута, цинка, свинца, кадмия, никеля, кобальта и молибдена . . . . .	938
	1. Полярграфическое определение меди, висмута, свинца, кадмия и цинка с предварительным выделением их дитизоном . . . . .	939
	Определение меди — 940. Определение цинка, висмута, кадмия и свинца — 940.	
	2. Полярграфическое определение меди, кадмия, никеля, цинка и кобальта с предварительным выделением металлов рубеноводородной кислотой . . . . .	941
	3. Быстрый ориентировочный полевой метод определения общего содержания металлов (Zn + Pb + Cu) . . . . .	942
	4. Определение меди дитиодинитрокарбаматом натрия . . . . .	943
	5. Определение молибдена . . . . .	944
	Определение при содержании молибдена более 5г/л — 945.	
	Определение при содержании молибдена менее 5г/л — 945.	
XVIII.	Определение жесткости . . . . .	946
	1. Определение общей жесткости пальмитатным методом . . . . .	947
	2. Определение общей жесткости со щелочной смесью . . . . .	949
	3. Определение общей жесткости трилоном Б . . . . .	950
	4. Определение карбонатной жесткости . . . . .	952
	5. Определение временной жесткости . . . . .	953
XIX.	Определение иона кальция . . . . .	953
	1. Оксалатный метод определения иона кальция . . . . .	953
	2. Сульфатный метод выделения кальция . . . . .	955
	3. Турбидиметрическое определение иона кальция по Бутырину . . . . .	955
	4. Трилонометрическое определение иона кальция . . . . .	957
	5. Расчетный метод определения иона кальция . . . . .	957
XX.	Определение иона магния . . . . .	958
	1. Весовой фосфатный метод определения иона магния . . . . .	959
	2. Объемный ортооксихинолиновый метод определения иона магния . . . . .	959
	3. Объемный фосфатный метод определения иона магния . . . . .	960
	4. Объемный пальмитатный метод определения иона магния . . . . .	961
	5. Трилонометрический метод определения иона магния . . . . .	962
	6. Расчетный метод определения иона магния . . . . .	963
XXI.	Определение иона стронция . . . . .	963
XXII.	Определение иона натрия и общего содержания ионов натрия и калия . . . . .	963
	1. Определение общего содержания ионов натрия и калия расчетным путем . . . . .	964
	2. Прямое определение общего содержания ионов натрия и калия . . . . .	965
	3. Определение иона натрия уранилацетатным методом . . . . .	966
XXIII.	Определение иона калия . . . . .	967
	1. Кобальтинитритный метод определения иона калия (весовой вариант) . . . . .	967
	2. Кобальтинитритный метод определения иона калия (турбидиметрический вариант) . . . . .	968
	3. Хлороглатинитный метод определения иона калия . . . . .	969
	4. Дипикриламиновый метод определения иона калия . . . . .	969
	5. Тетрафенилборатный метод определения иона калия . . . . .	970

XXIV.	Определение иона лития . . . . .	971
XXV.	Определение иона аммония . . . . .	972
	1. Определение иона аммония в полевых условиях . . . . .	972
	2. Определение иона аммония в стационарных условиях . . . . .	973
XXVI.	Определение общей щелочности и карбонат- и гидрокарбонат-ионов . . . . .	974
	1. Определение общей щелочности . . . . .	974
	2. Определение гидрокарбонат-иона при отсутствии карбонат-иона . . . . .	975
	3. Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов при их совместном присутствии . . . . .	975
	Определение при малом содержании карбонат-иона — 975.	
	Определение при значительном содержании карбонат-иона — 976.	
XXVII.	Определение свободной минеральной кислоты . . . . .	977
XXVIII.	Определение сульфат-иона . . . . .	980
	1. Весовое определение сульфат-иона . . . . .	980
	2. Объемное иодометрическое определение сульфат-иона . . . . .	981
	3. Объемное определение сульфат-иона пальмитатным методом . . . . .	982
	4. Турбидиметрическое определение сульфат-иона . . . . .	983
	5. Турбидиметрическое определение сульфат-иона по Бутырину . . . . .	983
	6. Трилонометрическое определение сульфат-иона . . . . .	984
XXIX.	Определение хлор-иона . . . . .	986
	1. Весовое определение хлор-иона . . . . .	986
	2. Объемное аргентометрическое определение хлор-иона с индикатором — хроматом калия . . . . .	987
	3. Определение хлор-иона методом обратного титрования . . . . .	988
	4. Турбидиметрическое определение хлор-иона . . . . .	989
	5. Меркуриметрические методы определения хлор-иона . . . . .	989
	Определение с нитропруссидом натрия в качестве индикатора — 989. Определение с дифенилкарбазоном в качестве индикатора — 990.	
XXX.	Определение бром-иона . . . . .	991
	1. Колориметрическое определение бром-иона с фуксинсерной кислотой . . . . .	991
	2. Иодометрическое определение общего содержания ионов брома и иода . . . . .	992
	3. Объемное определение бром-иона по Байчикову . . . . .	994
	4. Колориметрическое определение бром-иона с флуоресцеином . . . . .	996
	5. Электрометрическое определение бром-иона . . . . .	998
	6. Полярграфическое определение бром-иона . . . . .	999
XXXI.	Определение иод-иона . . . . .	1000
	1. Колориметрическое определение иод-иона с применением нитрита натрия . . . . .	1000
	2. Колориметрическое определение иод-иона с окислением до иодата . . . . .	1001
	3. Иодометрическое определение иод-иона . . . . .	1002
XXXII.	Определение фтор-иона . . . . .	1003
XXXIII.	Определение нитрат-иона . . . . .	1005
	1. Качественное определение нитрат-иона с бруцином . . . . .	1005
	2. Качественное определение нитрат-иона с реактивом Грисса . . . . .	1006
	3. Колориметрическое определение нитрат-иона фенолдисульфокислотой . . . . .	1006
	4. Объемное определение нитрат-иона . . . . .	1007
	5. Полумикроколориметрическое определение нитрат-иона . . . . .	1008

XXXIV.	Определение нитрит-иона . . . . .	1011
	1. Полевое определение нитрит-иона с сухим реактивом Грисса . . . . .	1011
	2. Определение нитрит-иона с раствором реактива Грисса . . . . .	1011
XXXV.	Определение окисляемости воды . . . . .	1012
	1. Перманганатный метод определения окисляемости воды . . . . .	1013
	Определение в кислой среде — 1013. Определение в щелочной среде — 1014. Определение в щелочной среде с иодометрическим окончанием — 1015.	
	2. Иодатный метод определения окисляемости воды . . . . .	1016
XXXVI.	Определение нафтеновых кислот . . . . .	1018
	1. Весовое определение нафтеновых кислот . . . . .	1018
	2. Объемное определение нафтеновых кислот . . . . .	1019
	3. Турбидиметрическое определение нафтеновых кислот . . . . .	1020
XXXVII.	Определение борной кислоты . . . . .	1021
	1. Колориметрическое определение борной кислоты . . . . .	1022
	2. Объемное определение борной кислоты . . . . .	1023
	3. Объемное определение с отгонкой бора . . . . .	1024
XXXVIII.	Определение мышьяка . . . . .	1025
XXXIX.	Определение фосфатов . . . . .	1026
	XL. Контроль результатов анализа . . . . .	1027

*А. А. Резников, Е. П. Муликовская*

#### Анализ рассолов

1.	Отбор пробы рассола . . . . .	1030
2.	Общие замечания к анализу рассолов . . . . .	1030
3.	Подготовка пробы рассола к анализу . . . . .	1033
4.	Определение удельного веса . . . . .	1033
5.	Определение сухого остатка . . . . .	1034
6.	Определение кремневой кислоты . . . . .	1035
7.	Определение железа и суммы полуторных окислов . . . . .	1035
8.	Определение ионов кальция и магния . . . . .	1035
9.	Определение ионов хлора, брома и иода . . . . .	1036
10.	Определение общей щелочности и гидрокарбонат- и карбонат-ионов . . . . .	1036
Литература . . . . .		1037
Приложения . . . . .		1040
Предметный указатель . . . . .		1047

*Книга посвящается светлой памяти  
первого руководителя лаборатории  
ВСЕГЕИ Бориса Григорьевича Карпова.*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Первое издание книги «Анализ минерального сырья» вышло в 1936 г. С тех пор в аналитической химии минерального сырья достигнуты большие успехи, — поэтому подготовка настоящего издания потребовала коренной переработки и значительного дополнения почти всех разделов книги.

Как и в первом издании, авторы не ставили целью давать полное описание всех разнообразных методов анализа и их вариантов, ограничив задачу рассмотрением лишь избранных методов. Большая часть рекомендуемых методов проверена лабораторией ВСЕГЕИ; включен также ряд методов, рекомендуемых лабораториями ВИМСа, Гиредмета и некоторыми другими.

Во втором издании исключены разделы «Газовый анализ», «Механический анализ» и «Радиохимический анализ», так как по этим вопросам появились в последнее время специальные руководства. Ряд других разделов значительно расширен.

Методы открытия и количественного определения так называемых рассеянных элементов (галлий, индий, таллий, германий, рений) нами не рассматриваются, так как в дальнейшем намечается подготовка специального издания, посвященного этим элементам.

Отдельные разделы книги объединены в группы по типам минерального сырья («Анализ нерудных ископаемых», «Анализ минералов и руд черных металлов» и т. д.). В каждой из таких групп первым помещен раздел, в котором с наибольшей полнотой излагаются основные операции анализа; в следующих разделах данной группы даются ссылки на основной раздел.

В разделы, посвященные анализу руд того или иного элемента, включены также методы определения малых содержаний данного

Списки литературы приведены в конце каждого раздела. Руководства общего характера вынесены в отдельный список (основная литература); ссылки на этот список выделены в тексте жирными цифрами в прямых скобках.

Авторский коллектив составили, в основном, сотрудники Центральной химической лаборатории ВСЕГЕИ. К участию в работе редакцией привлечены также сотрудники других институтов: В. А. Казаринова-Окнина (Гос. Институт горно-химического сырья), М. Ф. Локонов (Механобр), В. Г. Сочеванов (ВИМС).

Редакция приносит благодарность проф. Д. Н. Монастырскому и проф. Ю. А. Черникову за ряд ценных замечаний.

Все указания на замеченные недостатки будут приняты с благодарностью.

*Редакция*

---

## ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ минерального сырья. Под ред. Б. Г. Карпова. Ю. Н. Кириллова. Ю. В. Морачевского. ОНТИ, 1936.
2. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951.
3. Берг Р. Применение о-оксихинолина в аналитической химии. ОНТИ, 1937.
4. Берль-Луинге. Химико-технические методы исследования. Т. I—IV. ОНТИ, 1937—1941.
5. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
6. Блок Н. И. Качественный химический анализ. Госхимиздат, 1952.
7. Болдырев А. К. Курс минералогии. ОНТИ, 1936.
8. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1950.
9. Hillebrand W., Lundell G. Applied Inorganic Analysis. Изд. 2. 1953.
10. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 2. Госхимиздат, 1951.
11. Дымов А. М. Технический анализ руд и металлов. Изд. 5. Metallurgizdat, 1949.
12. Избранные методы для арбитражных анализов при исследовании руд металлов и других горнозаводских продуктов. ОНТИ, 1931.
13. Йоу Дж. Г. Фотометрический химический анализ (колориметрия и нефелометрия). Т. I и II. ОНТИ, 1935—1936.
14. Кольтгоф И. М. Объемный анализ. Т. I и II. Госхимтехиздат, 1932.
15. Кольтгоф И. М., Сендэл Е. Б. Количественный анализ. Изд. 3. Госхимиздат, 1948.
16. Кольтгоф И. М., Стенгер В. А. Объемный анализ. Т. I и II. Госхимиздат, 1950—1952.
17. Курс месторождений полезных ископаемых. Под ред. А. Г. Бетехтина и П. М. Татарина. Госгеолиздат, 1946.
18. Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Полумикрохимический анализ минералов и руд. Госхимиздат, 1950.
19. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Изд. 12. Госхимиздат, 1955.
20. Нойес А., Брей В. Качественный анализ редких элементов. ОНТИ, 1936.
21. Остроумов Э. А. Новые методы анализа с применением органических оснований. Госгеолиздат, 1953.
22. Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Т. I и II. Изд. АН СССР, 1951—1955.
23. Полов М. А. Полевые методы химического анализа. Госгеолиздат, 1952.
24. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, 1955.
25. Руководство по химико-аналитическому контролю золотопылекательных процессов. Под ред. А. И. Кропачева. Гипрзолото, 1939.
26. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии. ИЛ, 1955.
27. Сауков А. А. Геохимия. Изд. 2. Госгеолиздат, 1951.

28. Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
  29. Сонгина О. А. Редкие металлы. Изд. 2. Metallurgizdat, 1955.
  30. Тредвелл Ф., Голл В. Курс аналитической химии. Т. 1. Качественный анализ. Госхимиздат, 1946.
  31. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. I—III. Изд. АН СССР, 1939—1944.
  32. Труды Комиссии по аналитической химии. Т. IV—VII. Изд. АН СССР, 1947—1952.
  33. Файтль Ф. Капельный анализ. Госхимтехиздат, 1933.
  31. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Изд. 2. Metallurgizdat, 1953.
  35. Ферьянич Ф. А. Методы химического анализа для рудничных и полевых лабораторий цветной металлургии. Metallurgizdat, 1947.
  36. Химические и физико-химические методы анализа минерального сырья. Труды VI совещания работников химико-аналитических лабораторий. Госгеол-издат, 1955.
  37. Schoeller W. R., Powell A. R. The Analysis of Minerals and ores of the rarer Elements. Изд. 2, 1940.
  38. Scott W. Standard Methods of Chemical Analysis. Изд. 4, 1945.
-

## ОБЩАЯ ЧАСТЬ

### ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

В настоящем разделе рассматриваются вопросы, связанные с подготовкой к анализу проб твердых природных образований, поступающих в лабораторию.

Отбор проб природных растворов — вод и рассолов — освещается в разделах, посвященных анализу соответствующих видов минерального сырья.

Вопросы первоначального отбора проб в полевых условиях выходят за рамки настоящего труда и здесь не рассматриваются.

Вес начальных проб полезных ископаемых ( $q_{\text{нач}}$ ) иногда значительно превосходит как минимальный ( $q_{\text{мин}}$ ), так и необходимый ( $q_{\text{необ}}$ ) вес пробы.

Физическое состояние начальных проб (крупность, влажность, неравномерность содержания полезных или вредных компонентов и др.) делает невозможным непосредственное определение того или иного параметра без предварительной подготовки пробы (за исключением определения сыпного веса или ситового анализа всей пробы). Поэтому начальные пробы, независимо от их веса и назначения, подвергают операциям обработки или разделки, т. е. операциям подготовки их к анализам или испытаниям.

Так называемые «генеральные» пробы, предназначенные для всесторонних технологических испытаний, после определения сыпного веса должны быть разделаны с выделением проб на влажность и ситовой анализ, на исследование обогатимости, на минералогический, рациональный и химический анализы, на определение удельного веса и т. д.

Рядовые геолого-разведочные пробы с начальным весом в несколько килограммов разделяют обычно до получения конечных проб для химического анализа.

Задача разделки заключается в том, чтобы измельчить пробу, сократить ее вес и в то же время сохранить в конечной пробе содержание контролируемых компонентов, равное содержанию их в начальной пробе.

Вес конечной пробы, направляемой на химический анализ, составляет обычно 20—30 г; 30—100 г оставляют в качестве дубликата пробы.

Для пробирного анализа на благородные металлы требуется до 200 г [1, 2]; дубликат должен составлять 200—350 г.

Конечная крупность частиц проб, подготовленных для химического и пробирного анализов, не должна превышать 0,1 мм.

Одной из основных операций разделки является сокращение проб. Сокращение по существу представляет собой отбор пробы от пробы [3].

При подготовке проб к анализу существенным является выбор формулы сокращения, а также составление качественной и количественной схем разделки.

При разделке проб, так же как и при отборе начальных проб, возможны погрешности. Эти погрешности могут быть случайными и систематическими.

Причинами случайных погрешностей при разделке являются недостаточная степень измельчения и плохое перемешивание проб перед их сокращением.

Причинами систематических погрешностей являются «заражение» проб другими продуктами, неправильная схема сокращения, пережог проб при сушке, отбрасывание недоистертых частиц и т. д.

Наличие случайных погрешностей можно обнаружить с помощью анализа дубликатных проб. При этом, если погрешность разделки пробы не превышает предельно допустимой погрешности последующего анализа, ее можно не принимать во внимание. В противном случае необходимо вскрыть и устранить причины возникновения погрешности.

Систематические погрешности обнаружить практически невозможно. Поэтому в процессе разделки проб должны быть заранее приняты все меры, предупреждающие возникновения возникновения этих погрешностей. К числу таких мер относятся: абсолютная чистота рабочих мест, основного и вспомогательного оборудования, инструмента и посуды; раздельная обработка различных проб на определенных местах; точное соблюдение схем и правил разделки проб; закрепление посуды и инструмента (ендовки, ведра, противни, чашки, лопаты, совки, мешалки, клеенки, щетки и др.) за однородными пробами (это закрепление осуществляется путем соответствующих надписей).

В случае если разделку ведет один preparator, последовательность ее должна соответствовать возрастанию содержания контролируемого компонента в пробах. Обязательным условием при этом является мытье рук и очистка спецодежды после разделки каждой пробы.

Начальные и конечные пробы, предназначенные для определения влажности, во избежание потерь влаги должны содержаться в плотно закрытых сосудах и храниться преимущественно в неотопляемых помещениях.

Разделка проб каменных углей, антрацитов и горючих сланцев производится по ГОСТ 2532—44, ГОСТ 930—50, ГОСТ 6379—52 и ГОСТ 6105—53.

## I. МЕТОДИКА И СХЕМЫ РАЗДЕЛКИ ПРОБ

Обработка или разделка проб производится по заранее разработанной схеме. Схема эта составляется в зависимости от начального, промежуточных и конечного весов пробы, ее физической или механической характеристики, цели и способа последующего анализа.

Перед составлением схемы разделки и сокращения пробы необходимо выбрать формулу сокращения. Выбор формулы (или веса пробы в зависимости от крупности кусков) может быть произведен по табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Вес пробы в зависимости от размера наибольших кусков или частиц [8, 12]

Размер наибольших кусков или частиц, мм	Вес пробы, кг				
	весьма равномерные руды		неравномерные и средние руды	весьма неравномерные руды	
	$q=0,06 d^{1,8}$	$q=0,05 d^2$	$q=0,1 d^2$	$q=0,2 d^2$	$q=0,18 d^{2,25}$
20	15	20	40	80	160
10	4	5	10	20	35
8	2,5	3,2	6,4	12,8	20
5	1,2	1,25	2,5	5,0	7
3	0,45	0,45	0,9	1,8	2,5
2	0,2	0,20	0,4	0,8	0,9
1	0,06	0,05	0,1	0,2	0,18
0,5	0,018	0,0125	0,025	0,05	0,04
0,1	0,001	0,0005	0,001	0,002	0,001

В табл. 1 приведены веса проб, вычисленные по формулам типа

$$q = kd^a$$

где  $q$  — вес пробы, кг;

$k$  — эмпирический коэффициент;

$d$  — размер максимальных кусков или частиц, мм;

$a$  — показатель степени величины размерности частиц.

Если предварительных данных об опробуемых материалах недостаточно и возникают сомнения в правильности выбора той или иной формулы для сокращения проб, следует экспериментально установить величины  $k$  и  $a$  в формуле  $q = kd^a$  [3, 8, 16].

Основными операциями разделки являются дробление с предварительным или проверочным грохочением, перемешивание и сокращение проб. Комбинации этих операций (рис. 1) выбираются в зависимости от веса начальной пробы и параметров формулы сокращения.

В выбранную формулу сокращения подставляют вес начальной пробы, подлежащей разделке, и размер ее максимального куска. При этом могут быть три случая:

а) левая часть уравнения  $q$  больше правой части  $kd^n$  более чем в 2 раза, например  $q = Nkd^n$  (при  $N > 2$ ).

б) левая часть уравнения равна или больше правой части, но не более чем в 2 раза, например  $q = Nkd^n$  (при  $2 > N > 1$ ).

в) левая часть уравнения меньше правой части, например  $q = Nkd^n$  (при  $N < 1$ ).

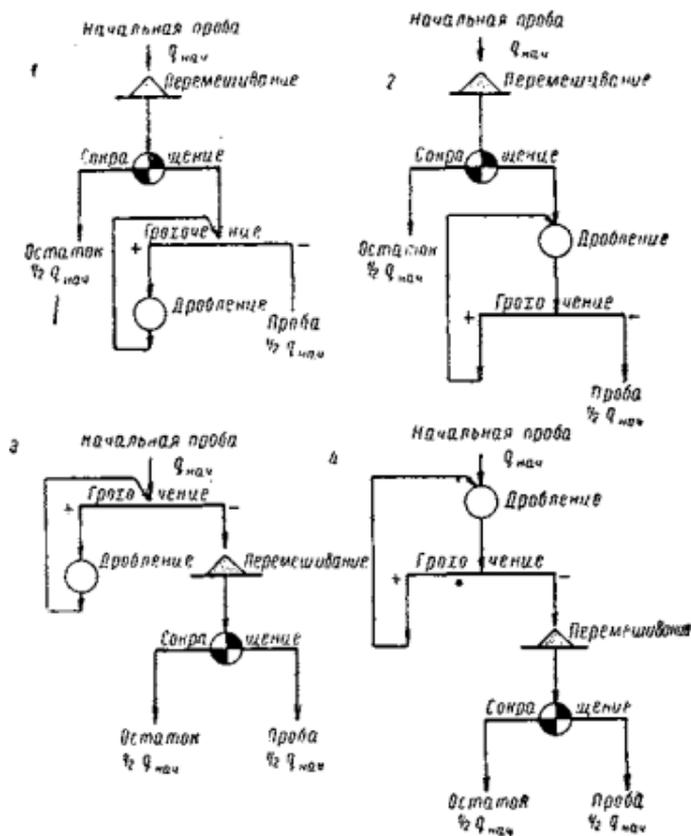


Рис. 1. Основные операции разделки проб

В первом случае разделка пробы начинается с операции перемешивания и сокращения (рис. 1, 1, 2). Во втором случае разделка начинается с дробления (рис. 1, 3, 4).

Третий случай свидетельствует о недостаточном весе начальной пробы. Такая проба должна быть забракована с составлением соответствующего акта.

В единичной операции сокращения проба обычно делится на две равные по весу и качеству части.

Если  $q_{\text{нвч}}$  больше  $q_{\text{мин}}$  в  $N$  раз, то

при $N = 1 = 2^0$	число приемов сокращения	$m = 0$
$\gg N = 2 = 2^1$	$\gg$	$\gg m = 1$
$\gg N = 4 = 2^2$	$\gg$	$\gg m = 2$
$\gg N = 8 = 2^3$	$\gg$	$\gg m = 3$ и т. д.

Легко заметить, что

$$N = 2^m \quad (1)$$

или

$$\lg N = m \lg 2 \quad (2)$$

откуда

$$m = \frac{\lg N}{\lg 2} \quad (3)$$

или

$$m = 3,32 \lg N \quad (4)$$

Если в результате вычисления по формуле (4) получается дробное или смешанное число, то путем объединения различных частей пробы ее можно сократить в любое не целое число раз, как показано на рис. 2.

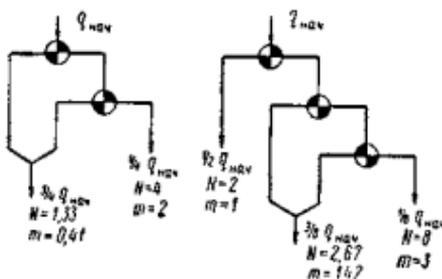


Рис. 2. Приемы сокращения проб

Пример 1.  $q_{\text{нвч}} = 1$  кг,  $q_{\text{мин}} = 750$  г.

Число приемов сокращения по формуле (4)

$$m = 3,32 \lg N = 3,32 \lg \frac{1000}{750} = 3,32 \lg 1,33 = 0,41 \quad (\text{рис. 2, слева})$$

Пример 2.  $q_{\text{нвч}} = 8$  кг,  $q_{\text{мин}} = 3$  кг.

Число приемов сокращения

$$m = 3,32 \lg N = 3,32 \lg \frac{8}{3} = 3,32 \lg 2,67 = 1,42 \quad (\text{рис. 2, справа})$$

После сокращения  $q_{\text{нвч}}$  до минимального веса  $q_{\text{мин}}$  проба подвергается дроблению.

Число приемов сокращения после дробления определяется из следующих условий. Если минимальный вес пробы  $q = kd^2$ , то вес проб до и после их дробления относятся как квадраты диаметров максимальных кусков

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{d_1^2}{d_2^2} \quad (5)$$

Обозначая отношение весов пробы через  $N$  и степень измельчения ее по диаметру максимальных кусков через  $S$ , получим

$$S = \frac{d_1}{d_2} = \sqrt{\frac{q_1}{q_2}} = \sqrt{N} \quad (6)$$

Но

$$N = 2^m$$

тогда

$$S = \sqrt{2^m} = 2^{\frac{m}{2}} \quad (7)$$

или

$$\lg S = \frac{m}{2} \lg 2 \quad (8)$$

откуда

$$m = \frac{2 \lg S}{\lg 2} = 6,64 \lg S \quad (9)$$

Из формулы (9) видно, что

при $S = 2$	$m = 2$
» $S = 3$	$m = 3,17$
» $S = 4$	$m = 4$
» $S = 5$	$m = 4,65$
» $S = 8$	$m = 6$ и т. д.

Зависимость числа приемов сокращения пробы  $m$  от  $N = \frac{q_{\text{нач}}}{q_{\text{кон}}}$  и от степени измельчения  $S = \frac{d_1}{d_2}$  при сокращении пробы по формуле  $q = kd^2$  графически представлена на рис. 3.

Для упрощения схем разделки проб следует избегать дробных и смешанных чисел приемов сокращения, заменяя их целыми меньшими числами. Например,

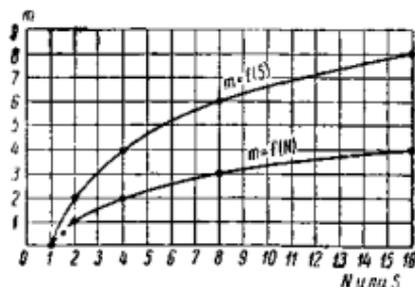


Рис. 3. Зависимость числа приемов сокращения пробы  $m$  от  $N = \frac{q_{\text{нач}}}{q_{\text{кон}}}$  и от степени измельчения  $S = \frac{d_1}{d_2}$

при  $m = 0,7$  пробы следует дробить без сокращения; при  $m = 1,8$  пробы можно сократить вдвое только 1 раз; при  $m = 4,65$  пробы можно сократить вдвое 4 раза и т. д.



При использовании стационарных и механических сократителей проба может быть сокращена за один прием более чем в 2 раза, например в 4, 5, 8, 10 или 16 раз. Очевидно, что применение этих сократителей возможно в тех случаях, когда вес сокращаемой пробы

$$q = Nq_{\text{мин}} \quad (10)$$

На рис. 4 приведена примерная принципиальная схема разделки пробы руды.

Применительно к каждой конкретной пробе составляется развернутая или количественная схема, пример которой для пробы руды, сокращаемой по формуле  $q = kd^2$  при  $k = 0,1$ , приведен на рис. 5.

В последних стадиях сокращения вес конечной пробы определяется не только по формуле сокращения, но и с учетом необходимого веса для того или иного вида анализа. В этих стадиях сокращения вес конечной пробы  $q_{\text{конеч.}}$ , как правило, больше минимального веса  $q_{\text{н.}}$  для данной крупности ( $d_{\text{н.}} = 0,1$  мм).

Количество и комбинации операций сокращения в развернутых количественных схемах разделки определяются наличными средствами для дробления, измельчения и сокращения проб.

При использовании желобчатых или механических сократителей операции перемешивания проб перед их сокращением в ряде случаев не являются обязательными.

## II. СПОСОБЫ РАЗДЕЛКИ ПРОБ

### 1. ПОДСУШКА ПРОБ

Начальные пробы полезных ископаемых всегда содержат воду. Влажность может достигать такой величины, при которой разделка проб становится затруднительной: забиваются дробилки, истиратели, грохоты, сократительные устройства. В этом случае необходима подсушка проб.

В случае разделки больших проб применяется воздушная подсушка. Для этого пробу раскладывают на чистой бетонной, металлической или деревянной площадке слоем толщиной, равной размеру 1—2 максимальных кусков, и время от времени перелопачивают. Продолжительность подсушки зависит от влажности пробы, количества мелочи в ней, температуры окружающего воздуха и интенсивности воздухообмена в помещении, где производится подсушка. Наиболее эффективна подсушка в летнее время на открытых площадках или под навесами.

Подсушка небольших проб (несколько килограммов и меньше) производится на прогневях или в эндовках, установленных на электрических, угольных или дровяных печах. Во избежание потери серы в пробах сульфидных руд, а также кристаллизационной воды подсушка с подогревом должна производиться при температуре не выше 100°. Для этого противни или эндовки с пробами рекомен-

дуются устанавливать на подставках, не допуская соприкосновения их с раскаленными частями печи.

Подсушка лабораторных проб углей весом 0,5 кг при крупности до 3 мм производится в сушильных шкафах в течение 3 час. (бурые угли — 5 час.) при температуре  $50 \pm 5^\circ$  и четырехкратном перемешивании (ГОСТ 6379—52).

## 2. ДРОБЛЕНИЕ И ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ ПРОБ

Дробление и измельчение проб производится с целью последующего сокращения их веса до навески для анализа.

Дробление проб, крупность максимальных кусков которых превышает 25 мм, производится в щековых дробилках или вручную на стальных плитах.

Пробы с крупностью максимальных кусков 10—3 мм измельчаются в валковых дробилках.

Дальнейшее измельчение проб до крупности 0,1 мм производится в дисковых и других истирателях, в мельницах, а также в механизированных и ручных металлических, фарфоровых или агатовых ступках.

Предварительное или проверочное грохочение проб производится на механических или ручных грохотах и ситах.

При разделке проб с выделением части их для определения влажности следует иметь в виду, что в процессах дробления общая начальная влажность снижается за счет подсушки телом, выделяемым при дроблении. По данным Таггарта [14] потеря влажности при дроблении проб в летнее время достигает 10%, а в зимнее 7%.

Источником систематических ошибок, возникающих в процессе измельчения проб, является отбрасывание недотертых в истирателе или ступке твердых частиц, не проходящих через контрольное сито. Удаление из проб этих частиц, обычно являющихся зернами пустой породы, приводит к некоторому завышению содержания контролируемых компонентов. Потеря обогащенных тонких шламов в виде пыли ведет к занижению содержания контролируемых компонентов. Измельчение проб железных руд в дисковых истирателях дает «примол» железа в пробе. В этом случае примол определяют путем периодического измельчения параллельных проб в фарфоровой или агатовой ступке и последующего параллельного анализа проб с примолом и без примола.

## 3. ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ПРОБ

При обработке проб применяют следующие способы перемешивания: перелопачивание, способ кольца и конуса, перекачивание и механическое перемешивание.

**Способ перелопачивания.** Перелопачивание является наиболее простым, но трудоемким способом перемешивания. Этот способ

применим при весе начальных проб в несколько сот килограммов и крупности максимальных кусков до 100 мм.

Перелопачивание осуществляется многократным перебрасыванием пробы лопатами из одной кучи в другую. Наилучшее перемешивание достигается в том случае, если пробщик набирает лопаты из разных мест уменьшаемой кучи, не соблюдая при этом никакой системы.

Перелопачивание должно производиться на чистой бетонной, металлической или деревянной площадке. Перемешивание на земле не допускается.

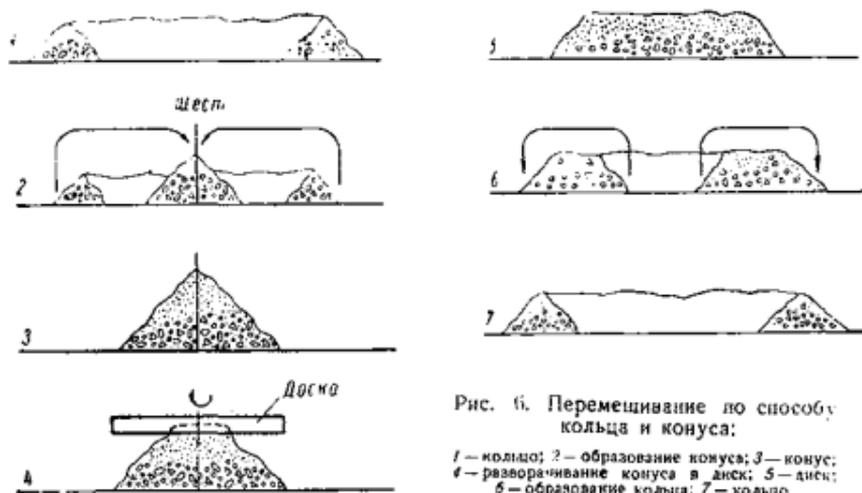


Рис. 6. Перемешивание по способу кольца и конуса:

1 — кольцо; 2 — образование конуса; 3 — конус;  
4 — разворачивание конуса в диск; 5 — диск;  
6 — образование кольца; 7 — кольцо

**Способ кольца и конуса.** Способ кольца и конуса (рис. 6) является наиболее распространенным способом ручного перемешивания проб.

Проба раскладывается в кольцо диаметром примерно вдвое большим, чем диаметр конической кучи сокращаемого материала. Затем один или несколько пробщиков с лопатами, продвигаясь по кругу вдоль внешней или внутренней линии кольца, перебрасывают материал из кольца в конус, образуемый в центре кольца. При этом материал из каждой лопаты должен сыпаться точно на вершину конуса. По мере увеличения конуса крупные куски скатываются с вершины к его основанию. Задача состоит в том, чтобы ось конуса не смещалась от вертикали, а крупные куски скатывались равномерно по всей его периферии.

После того как весь материал из кольца переброшен на конус, подметают оставшуюся мелочь и сыпают ее точно на вершину ко-

нуса. Допускается подмстание мелочи к основанию конуса равномерно по всей его периферии.

Когда конус образован, его слегка сплющивают нажимом сверху лопатой или широкой доской (куском фанеры), а затем разворачивают в диск с помощью доски, поставленной на ребро и проходящей через центр конуса. Далее лопатами преобразуют диск в кольцо, после чего операция насыпания конуса повторяется снова.

Перемешивание по способу кольца и конуса, в зависимости от неравномерности руды и ее пробы, производится до трех раз.

В отличие от способа перелопачивания, способ кольца и конуса не обеспечивает образования однородной массы материала, насыпанного в конус. Процесс сегрегации при насыпании конуса не ослабляется, а, наоборот, усиливается, но усиление сегрегации производится искусственно: сегрегация сознательно направляется по радиусам — симметрично по отношению к оси конуса.

С целью сохранения вертикального направления оси конуса в процессе его насыпки иногда применяют шест или стержень, устанавливаемый вертикально в центре кольца.

Лучшим способом сохранения вертикальности оси конуса является применение конической воронки на стойках, устанавливаемой в центре кольца. Проба насыпается из кольца в конус через воронку в такой же последовательности, как при насыпании без воронки.

Разновидностью способа кольца и конуса является способ последовательного образования конуса и диска или насыпка ступенчатого конуса.

Насыпка ступенчатого конуса отличается тем, что после насыпания части материала конус сплющивается и разворачивается в диск: на этот диск насыпается новый конус, который также разворачивается в диск меньшего диаметра и т. д., пока весь материал не будет переброшен из кольца в конус.

Перемешивание способом кольца и конуса, так же как и перелопачивание, должно производиться на чистой бетонной, металлической или деревянной площадке.

Вследствие того что при насыпании конуса крупные куски сегрегируются и концентрируются в нижней его части, причем равномерность пробы не увеличивается, а даже уменьшается, перемешивание по этому способу применяется только в сочетании с сокращением по способу квартования, при котором сегрегация в конусе на качество сокращаемой пробы не отражается.

**Способ перекатывания.** Способ заключается в том, что перемешиваемый материал высыпается на квадратную подстилку из брезента, клеенки или плотной бумаги, затем перемешивается путем приподнимания подстилки за углы; при этом материал перекатывается от одного угла подстилки к другому. Для удовлетворительного перемешивания необходимо не менее 20—30 перекатываний. Во избежание сегрегации крупных частиц в плохо перемешиваемой

середине рекомендуется периодически перемешать материал (с помощью совка или лопатки) из середины на края.

Способ перекачивания применяется для проб весом до 20—25 кг [15] при крупности не более 10 мм.

**Механическое перемешивание.** Механическое перемешивание производится либо в специальных смесительных устройствах, либо в лабораторных шаровых мельницах. Перемешивание в шаровых мельницах допускается только для химических проб. Пробы для ситового анализа перемешивать в мельницах нельзя.

Размер перемешиваемой пробы определяется емкостью смесительного аппарата.

#### 4. СОКРАЩЕНИЕ ПРОБ

Сокращение проб производится следующими способами: квартованием, квадратованием, с помощью переносных сократителей и с помощью механических сократителей.

**Квартование.** Квартование (рис. 7) применяют после перемешивания проб по способу кольца и конуса. Развернутую в диск пробу с помощью доски или металлической крестовины делят на четыре квадранта (сектор с центральным углом  $90^\circ$ ). Два противоположных квадранта (например I и III), составляющих половину пробы, отбрасывают, а два других объединяют, смешивают по способу кольца и конуса и снова квартуют.

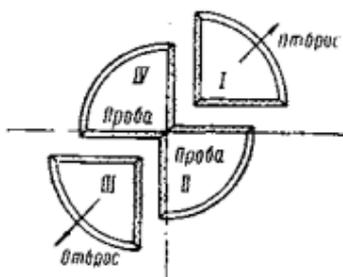


Рис. 7. Квартование пробы

Операцию квартования повторяют до тех пор, пока размер остающейся пробы не достигнет минимального веса  $q_{\text{мн}}$ .

Ошибки при сокращении проб по способу квартования происходят главным образом за счет неправильного насыпания пробы на конус (ось конуса не выдерживается строго вертикально) и неправильного деления диска на квадраты.

Особенностью метода квартования является возможность сравнительно точного сокращения проб при наличии соответствующей площадки, лопат или совков, щетки и одной-двух досок. Однако ошибки при квартовании могут достигать 8—10%.

**Квадратование.** Квадратование заключается в том, что перемешанная тем или иным способом проба разравнивается на столе, покрытом линолеумом или клеенкой, и с помощью линейки (или специально изготовленной решетки) делится на квадраты. Затем из квадратов в шахматном или ином порядке отбирается проба. Взят-

тие пробы производится так, чтобы совок или лопатка захватывали всю толщину слоя.

Этот способ сокращения обычно применяется в последних стадиях разделки при отборе конечных проб. Так, при разделке проб железной руды квадратование применяется для проб весом 1—2 кг, измельченных до 1 мм при толщине слоя 1 см и размерах квадратов  $5 \times 5$  см. При этом проба набирается из каждого квадрата. Этот же способ применяется при отборе навесок для анализа из конечных проб весом 20—50 г, измельченных до 0,1 мм.

**Сокращение с помощью переносных сократителей.** Способ этот является весьма распространенным. Сокращение с помощью переносных сократителей, так же как способ кольца и конуса с квартованием, включено во многие стандарты по разделке проб.

Как показывает название, этот способ осуществляется с помощью переносных сократителей, конструкции которых рассматриваются ниже.

Наибольшее распространение получили желобчатые сократители (так называемые сократители Джонса), с помощью которых после каждого приема сокращения проба делится на две равные части. С помощью такого сократителя можно осуществить любую схему с дробным или смешанным числом приемов сокращения (рис. 2).

Весьма важным преимуществом способа сокращения с помощью переносных, в частности желобчатых, сократителей является возможность сокращения без предварительного перемешивания проб. При сокращении проб с помощью желобчатых сократителей соблюдается принцип так называемого продольно-параллельного сечения сокращаемой струи.

Точность сокращения проб на желобчатых сократителях достаточно высока. Эта точность тем выше, чем больше число желобков сократителя. Так, например, установлено, что при ширине желобков 5 мм сокращение 10 навесок смеси 65% кварца и 35% пирита крупностью 1,65—1,17 мм дало среднее содержание пирита в сокращенных навесках  $35 \pm 0,01\%$ ; при сокращении той же смеси на сократителе с желобками шириной 10 мм среднее содержание пирита составило  $35 \pm 0,21\%$ ; при желобках шириной 19 мм получено среднее содержание пирита  $35 \pm 0,45\%$  [14].

В одной из работ МГРИ [4] показано, что сокращение с помощью желобчатых сократителей дает ошибку в 2—8 раз меньшую, чем сокращение по способу квартования.

**Сокращение с помощью механических сократителей.** В отличие от переносных сократителей, механические имеют привод от электродвигателя и сокращают пробу по принципу поперечного сечения сокращаемой струи с большим числом отсечек в единицу времени. К таким сократителям относятся, например, секторные вращающиеся сократители.

### 5. МАРКИРОВКА, ЗАПИСЬ И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Любая проба, поступившая на разделку, должна иметь паспорт, содержащий следующие обязательные сведения:

- 1) наименование пробы,
- 2) место отбора пробы,
- 3) дата и время отбора пробы.

Эти сведения должны быть написаны на таре, в которой доставлена проба, или на бумаге в плотном конверте, вложенном в пробу. Паспорта должны содержать также сведения о способе отбора проб и фамилию пробника.

Все данные о пробах, поступающих на разделку или анализ, заносятся в соответствующие журналы, в которых предусматриваются графы для записи результатов анализа этих проб.

Начальные пробы, направляемые в лаборатории других предприятий, должны быть упакованы либо в плотные ящики (обеспечивающие как сохранность мелочи, содержащейся в пробах, так и невозможность попадания в пробы влаги или посторонних примесей), либо в герметически закрывающиеся железные банки. Упаковка различных проб в одной таре не допускается.

Конечные пробы, направляемые на анализ, а также дубликаты проб упаковывают в плотную гладкую бумагу. Пробы на влажность направляют на анализ только в герметически закрывающихся сосудах.

Сроки хранения дубликатов проб различны. Для некоторых видов полезных ископаемых эти сроки указаны ГОСТ, в других случаях они определяются производственной необходимостью.

Пробы на влажность дубликатов не имеют. Хранение дубликатов проб на сытовой анализ, как правило, не регламентируется (за исключением производства абразивных материалов).

Дубликаты проб различных продуктов должны храниться раздельно.

### III. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛКИ ПРОБ

**Стальные плиты.** Стальные плиты применяют для ручного дробления крупных кусков пробы, не проходящих в приемные отверстия дробилок. Размеры плит от  $750 \times 750$  до  $1500 \times 2000$  мм,<sup>1</sup> толщина 50—75 мм. Плита имеет борта высотой 50—200 мм.

Разбивание кусков руды или топлива производится молотками весом 0,5—2 кг, кувалдами весом 3—5 кг или специальными болванками весом до 7 кг.

**Дробилки.** В зависимости от размера максимальных кусков для дробления проб применяют щекковые дробилки лабораторного или полупромышленного размера.

<sup>1</sup> Размер  $1500 \times 2000$  мм указан в ГОСТ 930-50 и ГОСТ 6105-53 для разделки проб топлива.

Для дробления проб угля применяют молотковые дробилки.

Для мелкого дробления проб руды от 10 до 3—1 мм применяют лабораторные дробилки с гладкими валками (валковые дробилки).

Принцип действия и устройство дробилок описаны в специальных курсах по дроблению руд.

**Истиратели дисковые.** Предназначены для истирания проб крупностью от 3—2 до 0,15 мм (100 меш).

Измельчение проб на истирателе производят в несколько приемов (обычно с контрольным просеиванием на сите с отверстиями 0,15 мм). Остатки неистершихся зерен доизмельчают в стальных, фарфоровых или агатовых ступках.

**Мельницы шаровые и стержневые.** В ряде случаев пробы крупностью до 5—6 мм (реже до 10 мм) подвергают измельчению в лабораторных шаровых или стержневых мельницах с периодической или непрерывной загрузкой и разгрузкой измельчаемого материала.

В мельницах с периодической загрузкой и разгрузкой пробы измельчают как в сухом виде, так и с водой. В мельницах с непрерывной загрузкой и разгрузкой измельчение ведется с водой. Эти мельницы работают как в открытом, так и в замкнутом цикле с лабораторным речным или спиральным классификатором соответствующего размера.

Емкость применяемых мельниц колеблется от одного до нескольких литров.

Весьма удобны для периодического измельчения проб мельницы с поворотной осью института Механобр.

Для истирания небольших проб вручную применяют металлические, фарфоровые и агатовые ступки различных размеров, а также ступки Абиха и некоторые специальные измельчительные устройства.

**Оборудование для грохочения.** Как показано на схемах разделки (рис. 1, 4 и 5), дробление и измельчение проб осуществляют с предварительным или поверочным (контрольным) грохочением.

Для грохочения проб применяют ручные и механические сита и грохоты различных конструкций и размеров.

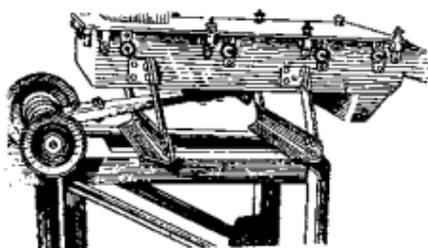


Рис. 8. Лабораторный качающийся грохот

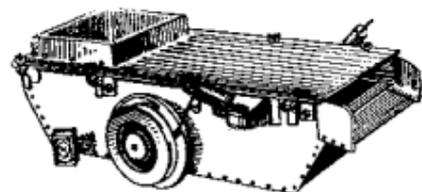


Рис. 9. Лабораторный самоцентрирующийся грохот

классификатором соответствующего размера.

Ручное сито, или решето, для отсева по классам 10 мм и выше состоит из прямоугольной деревянной обечайки с натянутой на ней стальной проволочной сеткой (сетку может заменить стальная лист с перфорированными отверстиями). Для отсева по классам менее 10 мм обычно применяют сита с круглыми металлическими обечайками и латунными сетками (стр. 1045).

Из механических грохотов широкое распространение получили лабораторные качающиеся грохоты с эксцентриковым приводом (рис. 8), а также лабораторные самоцентрирующиеся грохоты института Механообр (рис. 9). Эти грохоты имеют набор сменных сит с отверстиями от 20 мм и ниже.

В некоторых случаях (при отсутствии грохотов) для грохочения используют механические встряхиватели различных конструкций (в том числе так называемый «Ротап»), предназначенные для отсева проб при ситовых анализах.

#### IV. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СОКРАЩЕНИЯ ПРОБ

Для сокращения проб по методу квартования в проборазделочной лаборатории (или вне ее) оборудуется ровная горизонтальная бетонная или деревянная площадка размером не менее 2×2 м. Трещины и щели на площадке не допускаются.

Насыпание пробы на конус производится лопатами с боковыми бортами.

Для более точного образования конуса иногда применяется воронка из кровельного железа на трех стойках высотой не менее высоты насыпаемого конуса (рис. 10). Деление сплюсненного конуса на четыре части производится либо доской с заостренной гранью, либо металлической или деревянной крестовиной (рис. 11). Высота крестовины

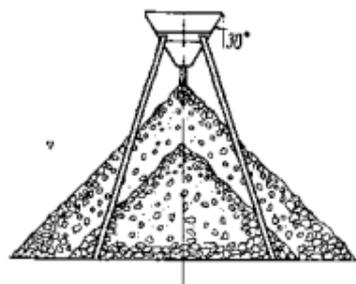


Рис. 10. Воронка для насыпания конуса

должна быть примерно равна диаметру максимальных кусков сокращаемой пробы. Иногда такая крестовина заранее кладется на пол и на центр ее насыпается конус.

**Желобчатые сократители.** Для сокращения сыпучих проб с максимальными частицами до 10 мм наибольшее распространение получили желобчатые сократители из листового стали (рис. 12). Число желобков (не менее 10) должно быть четным.

Сокращаемый материал из коробки, длина которой должна быть равна суммарной ширине всех желобков, высыпается на сократитель. Четные желобки отводят половину материала на одну сторону, нечетные — на другую. Любая половина пробы может быть

пропущена через сократитель несколько раз (в зависимости от необходимой степени сокращения). Максимальные куски сокращаемого материала должны быть в 2—3 раза меньше ширины желобка.

Желобчатые сократители изготавливаются нескольких размеров с углом наклона дна желобка в  $50^\circ$  (рис. 13 и табл. 2).

**Микросократители.** Микросократитель представляет собой 12 косых пластинок из латуни или дюралюминия толщиной 2 мм, между

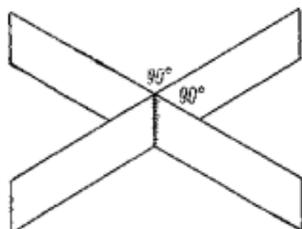


Рис. 11. Крестовина для квартования

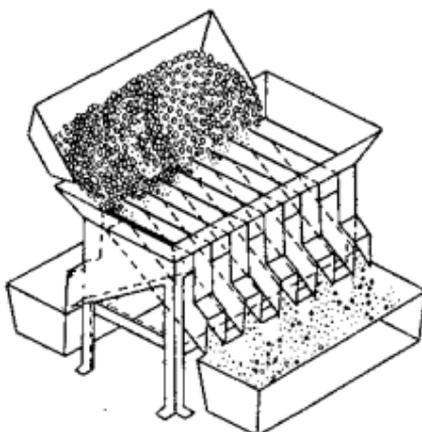


Рис. 12. Устройство желобчатого сократителя

которыми проложены 11 прямоугольных пластинок из жести; последние стянуты пятью болтами между двумя боковыми пластинками.

Работа микросократителя аналогична работе желобчатых сократителей.

**Сократительный стол и совок Коломейченко.** Сократительный стол, представляющий в плане квадрат с длиной стороны 1 м, обит листовой сталью толщиной 2 мм и имеет в столешнице две прорези размером  $400 \times 50$  мм, расположенные вдоль двух сторон (левой и передней) на расстоянии 250 мм от краев [10]. Под этими прорезями помещены выдвижные ящики, куда сыплются остатки от сокращения пробы.

Сократительный совок (рис. 14) представляет собой ряд полос из листовой стали, согнутых и укрепленных на деревянной оправе таким образом, что они образуют желобки — сквозные и глухие с одной стороны (через один).

ТАБЛИЦА 2

Размеры желобчатых сократителей

Номер сократителя	Ширина желобка, мм	Число желобков	Габаритные размеры, мм			Вес, кг
			длина	ширина	высота	
5	5	22	196	214	350	2,6
10	10	20	296	214	350	2,7
15	15	20	408	312	460	7,8
20	20	20	508	312	460	9,0
25	25	16	608	312	460	11,0

Проба, подлежащая сокращению, перемещается на столе и с помощью металлической или стеклянной пластины разравни-

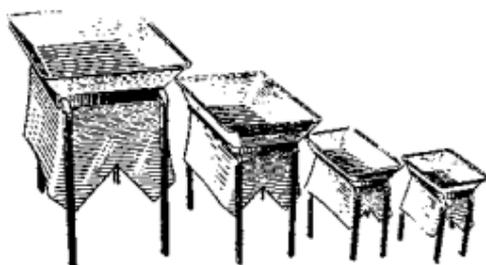


Рис. 13. Набор железчатых сократителей

вается в плоский диск, равный по высоте примерно половине высоты желобков сократительного совка. После этого через пробу, по

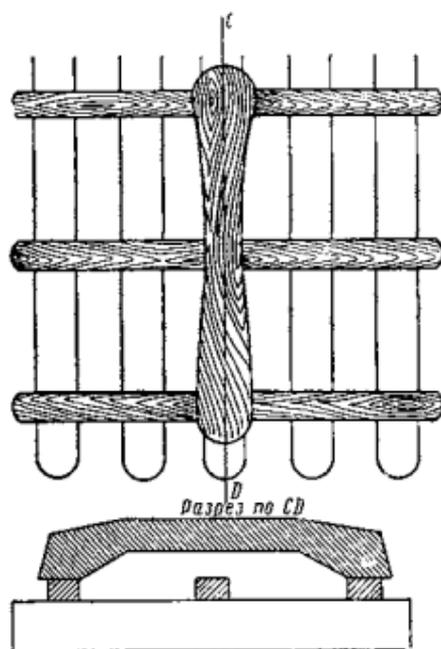


Рис. 14. Сократительный совок Коломейченко

направлению к одной из прорезей в столе, продвигается сократительный совок. Половина пробы остается на столе в виде ряда параллельных полос, а другая половина захватывается глухими

желобками совка, сгребается в прорезь и попадает в ящик под декой стола. Затем эта операция повторяется под прямым углом к движению совка при первой операции; четверть пробы остается на столе в виде прямоугольных кучек, а четверть сгребается желобками совка в другую прорезь.

Сократительный совок построен по принципу желобчатого сократителя, поэтому точность его не ниже точности последнего.

Весьма важно, чтобы дека сократительного стола была гладкой и ровной, а нижние кромки совка плотно прилегали к деке.

## V. ПРОБОРАЗДЕЛОЧНЫЕ МАШИНЫ И УСТАНОВКИ

Для комплексной разделки проб углей Кузнецкий угольный институт и Гипроуглемаш разработали несколько конструкций проборазделочных машин и установок [3].

Институтом Механобр разработана проборазделочная установка, пригодная для разделки проб рудных и нерудных полезных ископаемых.

Проборазделочная установка института Механобр.<sup>1</sup> Установка представляет собой набор лабораторных дробильно-размольных аппаратов, смонтированных на одном металлическом столе и приводимых в движение от одного двигателя.

На столе смонтированы:

- 1) лабораторная шековая дробилка с размером загрузочной части  $100 \times 60$  мм;
- 2) лабораторная вальцовая дробилка размером  $200 \times 75$  мм;
- 3) 2 лабораторных грохота, установленных под дробилками;
- 4) дисковый истиратель с диаметром дисков 175 мм;
- 5) механический встряхиватель с набором сит для отсева проб.

Установка предназначена для разделки сухих проб и доведения их крупности и веса до готовых навесок для химических анализов. Она собрана на болтовых соединениях и в случае необходимости может быть разобрана и перевезена по частям.

Габаритные размеры —  $1470 \times 1190 \times 1280$  мм. Потребная установочная мощность — около 4 квт.

Оборудование для обезвоживания проб. Для подсушки влажных начальных проб оборудуются половые печи и плиты с дровяным, каменн-угольным или электрическим подогревом. Размеры печей определяются весом подсушиваемых проб. Над плитой устанавливается пылеуловительный колпак.

Вспомогательное оборудование проборазделочных лабораторий. К вспомогательному оборудованию проборазделочных лабораторий относятся весы с разновесами, столы для разделки проб, плотные

<sup>1</sup> Разработана П. П. Соловьевым и Г. П. Шей [13].

деревянные ящики с ручками, ведра, ендовки и противни, лопаты, совки и шпатели, куски клеенки, плотная бумага для пакетов, щетки и сметки, шкафы для хранения проб, ящики для отходов и мусора, набор слесарного инструмента для мелкого ремонта оборудования.

Лаборатория должна быть оборудована водопроводом, канализацией, силовой и осветительной электрической сетью и вентиляцией.

Для проверки веса больших начальных проб применяют сотенные рычажные весы типа ВСП-500 или ВСП-1.

Для взвешивания проб в процессе их разделки и ситового анализа, а также проб на влажность и др. применяют технические весы типа Т-200, Т-1000 или Т-5.

Столы для разделки проб имеют площадь 0,75—0,8 м<sup>2</sup> на каждую однотипную пробу. Односторонние столы шириной 0,75—0,8 м устанавливаются вдоль стен лаборатории, двусторонние шириной 1,5—1,6 м — посредине. Столешницы, покрытые листовой сталью толщиной 0,8—1 мм или линолеумом, имеют с трех сторон борта высотой 150—200 мм. Каждая часть стола, предназначенная для однотипных проб, отделяется от другой таким же бортом. В нижней части стола хранятся сократители, ендовки, противни, ступки, шпатели, сметки и прочий вспомогательный инвентарь, закрепленный за однотипными пробами.

Шкафы для хранения дубликатов проб изготавливаются с плотными горизонтальными полками (расстояние между полками 120—150 мм) и устанавливаются в отдельном помещении.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ажгирей Г. Д., Брешенков Б. К., Зенков Д. А., Русinov Л. А. Методы пробок и разведки полезных ископаемых. Госгеолиздат, 1950.
2. Барышев Н. В. Методика забойного опробования руды и добытой рудной массы. Изд. горного ВНИТО, 1940.
3. Барышев Н. В., Каллистов П. Л. К вопросу о надежных весах проб золотых руд. Цветные металлы, № 12 (1938).
4. Барышев Н. В., Красников В. И. Экспериментальные данные о точности сокращения делителем Джонса и квартованием. Труды МГРИ, 2 (1936).
5. Бодякин И. Л. Механизация отбора и разделки проб угля. Углетехиздат, 1952.
6. Глазковский В. А. Техническое опробование месторождений полезных ископаемых. Госгеолиздат, 1952.
7. Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Металлургияиздат, 1947.
8. Каллистов П. Л. Методы экспериментального определения рациональных схем обработки проб. Советская геология, № 10 (1938).
9. Кумпан С. В., Гусев В. П., Домарев В. С., Погребичкий Е. О. Курс разведочного дела. ОНТИ, 1932.
10. Лубяных И. И. Геологическая служба на Коунрадском руднике. Горный журнал, № 5 (1947).
11. Плаксии И. Н. Опробование и пробирный анализ. Metallurgizdat, 1947.

12. Пожарицкий К. Л. Опробование месторождений цветных металлов и золота. Металлургиздат, 1947.
  13. Соловьев П. П. Опробовательско-обоганительная установка для геолого-разведочных партий Разведка недр. № 12 (1938).
  14. Таггарт. Справочник по обогащению полезных ископаемых. Т. IV. Metallurgizdat, 1950.
  15. Хан Г. А. Опробование и контроль на обоганительных фабриках. Metallurgizdat, 1951.
  16. Хан Г. А., Анфимова Е. А. Опробование сырья и продуктов промышленности. Госхимиздат, 1953.
-

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО И ОБЪЕМНОГО ВЕСОВ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ

Удельный вес есть отношение веса вещества к весу равного объема другого вещества, принятого за стандарт. Обычно удельный вес твердого тела характеризуется отношением веса тела к весу равного ему объема дистиллированной воды при 4°; в этом случае он численно равен значению плотности, характеризуемой отношением веса (точнее — массы) тела к его объему.

Так как твердые тела обладают различной пористостью, то при определении отношения веса тела к его объему последний относят или только к объему твердой части тела, исключая объем пор, или к общему объему тела, т. е. к объему его твердой части плюс объем пор. В первом случае получают так называемый *истинный удельный вес*, который иногда называют также *минералогическим удельным весом* ( $d$ ). Во втором случае получают так называемый *кажущийся удельный вес*, который называют также *объемным весом* ( $\gamma$ ).

Следует отметить, что вес единицы объема нецементированных сыпучих материалов, например песков, характеризуется *насыпным весом*, в котором объем тела складывается из объема твердых частиц, объема промежутков между ними и объема пор, присущих отдельным частицам.

## 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

В настоящее время известно много различных методов определения удельного веса, которые можно подразделить на следующие основные группы:

1. Вес и объем тела определяются непосредственно. Для этого из исследуемого материала изготавливают образец определенной геометрической формы, например куб, объем которого устанавливают измерением, а вес — взвешиванием.

2. Вес тела определяется непосредственно, а объем измеряется объемом жидкости, вытесненной при погружении в нее исследуемого тела. Определение объема вытесненной жидкости производят на специальных приборах — волюмометрах.

3. Вес тела определяется непосредственно, а объем — по весу жидкости, вытесненной при погружении в нее исследуемого тела. При этом вытесненная жидкость стекает по специальной отводной

трубке, собирается и взвешивается. Частное от деления веса вытесненной жидкости на ее удельный вес даст ее объем, равный объему исследуемого твердого тела.

4. Вес тела определяется непосредственно, а объем — посредством газовых поризметров. Метод применяют при определении удельного веса пористых твердых тел.

5. Метод гидростагического взвешивания. Вес тела определяется взвешиванием на воздухе, а объем тела — потерей его веса при погружении в жидкость, деленной на удельный вес этой жидкости.

6. Пикнометрический метод. Определение производят в специальных сосудах — пикнометрах, изготовляемых из кварца или стекла.

7. Метод уравнивания плотностей. Определение заключается в подборе такого состава смеси двух легко смешивающихся жидкостей, когда исследуемое тело в ней не тонет и не всплывает, т. е. когда их удельные веса равны.

Мы не останавливаемся на некоторых редко применяемых специальных методах определения удельных весов, отсылая интересующихся к специальной литературе.

Ниже приводятся методы определения удельного веса в последовательности, соответствующей их распространенности.

## II. ПИКНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСТИННОГО УДЕЛЬНОГО ВЕСА

### I. ОПИСАНИЕ ПИКНОМЕТРОВ

*Пикнометрами* называются специальные сосуды, изготовленные из стекла или кварца, объем которых может быть быстро и точно определен посредством взвешивания их с водой. Известны пикнометры различной емкости и формы; выбор того или иного объема определяется характером пробы и требуемой точностью определения.

Так, для определения удельного веса горных пород применяют пикнометры типа узкогорлой мерной колбы (рис. 1, а) емкостью 25—50 мл, снабженные меткой на горнышке, до которой их наполняют жидкостью. Для этих же целей, как и для определения удельного веса минералов, применяют пикнометры, в тщательно пришлифованной пробке которых устроен капилляр, снабженный меткой для одинакового наполнения пикнометров жидкостью; если же эта метка отсутствует, то при наполнении пикнометров капилляр заполняется

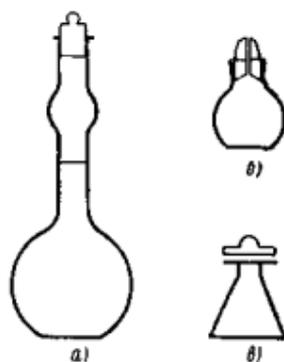


Рис. 1. Типы пикнометров

целиком. Этот тип пикнометра (рис. 1, б) имеет емкость 10—25 мл, а иногда и меньше. В случае небольшой пробы, что часто бывает при определении удельного веса минералов, применяют пикнометры емкостью 1—5 мл (рис. 1, в). Эти пикнометры закрываются точно пришлифованной плоской крышкой.

Наконец, в отдельных случаях применяют микропикнометры емкостью около 0,1 мл, как, например, описанный В. Ф. Сыромятниковым [6], изготовленный из тонкой стеклянной трубки, закрывающейся пришлифованной стеклянной пластинкой. Емкость этого пикнометра всего лишь 0,07 мл.

При работе с наиболее употребительным пикнометром, имеющим стеклянную пришлифованную пробку, снабженную капилляром, важно, чтобы пробка была весьма тщательно пришлифована к горлышку пикнометра, т. е. погружалась всегда на одну и ту же глубину, обеспечивая постоянство объема пикнометра. Кроме того, пробка не должна погружаться в пикнометр глубже его горлышка, иначе удаление пузырьков воздуха при заполнении пикнометра жидкостью будет затруднено. Наконец, внизу у пробки желательно иметь конусное отверстие, переходящее вверх в капилляр, для облегчения выхода пузырьков воздуха при наполнении пикнометра жидкостью.

## 2. ПРОИЗВОДСТВО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Пробу, в зависимости от характера ее, подвергают различной предварительной обработке. Так, для минералов Э. М. Бонштедт-Куплетская [1] рекомендует при дроблении рассев на ситах и отбор для определения наиболее крупной фракции. Подобная операция совершенно недопустима для горных пород, так как, вследствие их неоднородности, она привела бы к избирательному накоплению более прочной составной части.

Проба пород должна раздробляться целиком до прохождения сквозь сито с размером отверстий 0,3—0,5 мм, а для карбонатных пород, имеющих большое количество изолированных пор, — до прохождения сквозь сито частиц крупностью 0,1—0,2 мм. Раздробленный материал, в зависимости от его отношения к нагреванию, либо высушивают в термостате при температуре 105° до постоянного веса, либо промывают спиртом и высушивают при комнатной температуре.

Затем берут тщательно вымытый и высушенный пикнометр, который взвешивают сначала пустым —  $P$ , а затем с навеской исследуемой пробы —  $P_n$ . Таким образом вес  $m$  навески составляет

$$m = P_n - P$$

Навеска должна занимать от  $1/10$  до  $1/3$  объема пикнометра. Далее в пикнометр приливают такое количество дистиллированной воды, чтобы ею были покрыты зерна исследуемого материала. Затем пикнометр переносят в вакуумный эксикатор и посредством

насоса постепенно создают разрежение (следует внимательно следить, чтобы не было интенсивного вскипания, так как это может вызвать потерю части пробы). Выдерживание в вакууме продолжается 10—20 мин. — в зависимости от величины навески, степени дробления и характера пробы.

В целях ускорения насыщения и устранения резкого вскипания в ряде случаев применяют предварительную откачку воздуха из сухой пробы, после чего проба насыщается водой или другой жидкостью (смотря по характеру пробы). При осторожном и внимательном применении вакуума предварительная откачка воздуха из сухих проб не обязательна.

Часто пробу насыщают водой осторожным кипячением (15—20 мин) или длительным выдерживанием пикнометра с водой и навеской на водяной бане (4—6 час.).

После окончания выдерживания в вакууме в эксикатор впускают воздух, вынимают пикнометр из эксикатора, заполняют до метки свежeproкипяченной дистиллированной водой, переносят к весам и после некоторого стояния для установления температуры взвешивают ( $P_{н. в}$ ). Затем пикнометр моют, заполняют свежeproкипяченной дистиллированной водой до метки и взвешивают снова при той же температуре ( $P_n$ ).

При заполнении пикнометров водой необходимо следить, чтобы не было пузырьков воздуха и удалять их в случае появления легким постукиванием по стенкам пикнометра.

### 3. РАСЧЕТ УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Из полученных данных удельный вес материала рассчитывают по формуле

$$d = \frac{\text{Вес пробы}}{\text{Вес равного объема воды}} = \frac{P_n - P}{(P_n - P) - (P_{н. в} - P_n)} \quad (1)$$

где  $d$  — удельный вес материала;

$P$  — вес пустого пикнометра, г;

$P_n$  — вес пикнометра с навеской, г;

$P_{н. в}$  — вес пикнометра с водой, г;

$P_{н. в}$  — вес пикнометра с водой и навеской, г.

Если не требуется особо высокой точности определения удельного веса, например в случае горных пород, руд и других материалов, не являющихся вполне однородными, значение удельного веса, вычисленное по формуле (1), не требует введения каких-либо поправок, учитывающих условия определения (температура и давление). В этом случае при совпадении результатов двух параллельных определений результат может приводиться с двумя знаками после запятой.

Для определения удельного веса материалов, обладающих постоянством физических и химических свойств, как, например,

минералы, требуется введение ряда поправок, из которых укажем две наиболее существенные.

1. Так как плотность воды изменяется с температурой, имея максимальное значение при 4°, то вес воды, полученный при температуре определения  $t^\circ$ , необходимо привести к весу равного объема воды при 4°. Для этого надо величину  $d$ , полученную по формуле (1), умножить на значение плотности воды при определяемой температуре. Значение плотности воды при разных температурах приводится в соответствующих таблицах [5].

2. Дополнительно необходимо учесть ошибку, обусловленную взвешиванием в воздухе. Поправку на вес воздуха, вытесняемого развесовками, обычно не вносят, так как она влияет лишь на четвертый знак после запятой.

Общая поправка на температуру определения и взвешивание в воздухе вводится посредством формулы

$$d_{\text{испр}} = d(D_{t^\circ} - \alpha) + \alpha \quad (2)$$

где  $d_{\text{испр}}$  — значение удельного веса после внесения поправки на температуру и взвешивание в воздухе.

$d$  — значение удельного веса, вычисленное по формуле (1);

$D_{t^\circ}$  — плотность воды при температуре определения;

$\alpha$  — вес 1 мл воздуха при температуре определения (при комнатной температуре вес 1 мл воздуха равен 0,0012 г).

При записи результатов определения следует указывать, внесены ли поправки, и если внесены, то какие именно. Для этого приняты следующие обозначения. Удельный вес обозначается буквой  $d$ , индексом наверху справа — температура определения  $t^\circ$ , индексом внизу справа — температура воды и к чему относится определение — к взвешиванию в воздухе или в пустоте (буквами в или п).

Таким образом получаем следующие обозначения:

$d_{v,t^\circ}$  — в определении не внесено никаких поправок;

$d_{v,4^\circ}$  — определение относится к воде при температуре 4°;

$d_{p,4^\circ}$  — определение относится к воде при температуре 4° и сделан

пересчет на безвоздушное пространство.

В соответствии с указанными обозначениями формулу (2) следует написать, например, таким образом

$$d_{p,4^\circ}^{t^\circ} = d_{v,t^\circ}^{t^\circ} (D_{t^\circ} - \alpha) + \alpha$$

Внесение указанных поправок позволяет приводить значение удельного веса с тремя знаками после запятой, если результаты параллельных определений совпадают (т. е. если точность методики является для этого достаточной).

**Примечание.** Поправка на изменение объема стеклянного пикнометра не вводится, так как взвешивание пикнометра с водой и пикнометра, заполненного навеской и водой, производится при одинаковой температуре.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ВЕСА С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

В ряде случаев определение истинного удельного веса пикнометрическим методом нельзя производить в воде вследствие растворения материала, химического воздействия воды, явления набухания или же плохой смачиваемости.

В этих случаях применяют различные органические жидкости: спирт, толуол, ксилол, четыреххлористый углерод, керосин и др. Методика определения аналогична методике определения с водой. Следует, однако, учитывать большую летучесть органических жидкостей и более значительное изменение удельного веса органических жидкостей с изменением температуры. Поэтому требуется внимательно следить за уровнем жидкости в капилляре перед взвешиванием, а также точно фиксировать температуру определения.

Расчет удельного веса производят по формуле

$$d = \frac{mD_x}{P_1 + m - P_2} \quad (3)$$

где  $d$  — удельный вес материала;

$D_x$  — удельный вес примененной органической жидкости при данной температуре.

$P_1$  — вес пикнометра с жидкостью, г;

$m$  — навеска пробы, г;

$P_2$  — вес пикнометра с навеской и жидкостью, г.

Удельный вес органической жидкости целесообразно всегда определять не полагаясь на табличные данные, так как она может быть недостаточно чистой, а такие жидкости, как керосин, кроме того, не имеют постоянного удельного веса.

### III. МЕТОД ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

Метод гидростатического взвешивания может применяться при определении как истинного удельного веса, так и кажущегося удельного веса (объемного веса). В первом случае определяется объем твердой части материала, т. е. исключается объем пор, а во втором — его видимый (общий) объем, т. е. объем твердой части плюс объем пор.

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОГО УДЕЛЬНОГО ВЕСА

Метод часто применяют для определения удельного веса минералов, которые берутся либо в виде небольших кусков или отдельных зерен, либо в виде порошка. Необходимо указать, что определение истинного удельного веса даже в небольших кусках проб может дать правильные результаты лишь для материалов, все поры которых сообщаются и могут быть заполнены нацело насыщающей жидкостью, или же для плотных материалов, лишенных пор, с практически равными значениями удельного и объемного весов. Для материалов, имеющих также и изолированные поры (например у карбонатов до 50%), применять описываемый ниже метод определения удельного веса не следует.

Ввиду того что определения удельного и объемного весов гидростатическим методом очень сходны, во избежание путаницы следует обратить внимание на следующее обстоятельство.

В определении удельного веса искомый объем тела находят посредством вычитания из веса сухого тела, взвешенного в воздухе, веса этого тела, полностью насыщенного жидкостью и взвешенного в этой же жидкости. Отсюда, после деления полученной разности на удельный вес жидкости, мы получаем объем твердой части тела, т. е. ту величину, которая необходима для определения именно удельного веса. При определении объемного веса искомый полный объем тела находят либо как разность веса тела, насыщенного жидкостью (в этом случае насыщение изолированных пор не обязательно), взвешенного в воздухе, и веса этого тела, насыщенного жидкостью, взвешенного в этой же жидкости, либо как разность веса сухого тела, покрытого защитной пленкой (объем пленки учитывается особо), взвешенного в воздухе, и веса этого же сухого тела, покрытого защитной пленкой, взвешенного в воде. В обоих случаях определения объемного веса находят общий объем тела, т. е. объем его твердой части плюс объем пор, следовательно ту величину, которая необходима для определения объемного веса.

После сделанных замечаний переходим к описанию методики определения истинного удельного веса.

Для производства определения материал просушивают так же, как и при определении пикнометрическим методом. При определении удельного веса минералов обычно предпочитают пользоваться органическими жидкостями, так как они лучше смачивают минералы.

Обычно материал помещают в сосуд, представляющий небольшой стаканчик или пробирку с отверстиями для проволоки, с помощью которой его подвешивают к крюку весов. Для определения используют либо специальные одноплечные весы, либо обычные аналитические весы; в последнем случае к левой чашке приставляют «скамейку», не препятствующую свободному качанию весов, на которую устанавливают стакан с жидкостью. Сначала взвешивают

вымытый и высушенный пустой сосуд в воздухе ( $P_1$ ), прикрепив его к крюку левой чашки весов. Затем сосуд взвешивают в воздухе вместе с навеской исследуемого материала ( $P_2$ ). Таким образом, вес исследуемого материала в воздухе  $P = P_2 - P_1$ .

Затем в сосуд, содержащий исследуемый материал, приливают насыщающую жидкость и переносят его в вакуумный эксикатор. Отсасывание воздуха продолжают в течение 15—20 мин., после чего доливают жидкостью, ставят на известное время у весов для уравновешивания температуры и взвешивают, погружая сосуд в стакан с той же жидкостью ( $P_3$ ). Затем освобождают сосуд от содержимого, споласкивают и взвешивают пустой сосуд в том же стакане с жидкостью при одинаковой глубине погружения ( $P_4$ ). Вес материала, насыщенного жидкостью, при его погружении в последнюю равен

$$p = P_3 - P_4.$$

Удельный вес вычисляют по формуле

$$d = \frac{PD_k}{P - p} \quad (4)$$

где  $d$  — удельный вес материала;

$P$  — вес сухого материала на воздухе, г;

$p$  — вес материала, насыщенного жидкостью при погружении в жидкость, г;

$D_k$  — удельный вес жидкости при данной температуре.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕГОСЯ УДЕЛЬНОГО ВЕСА (ОБЪЕМНЫЙ ВЕС)

Определение объемного веса методом гидростатического взвешивания в зависимости от характера проб может выполняться различно. Для слабо сцементированных, грубопористых образцов определение необходимо производить с предварительным парафинированием в целях изоляции их пор от жидкости и предохранения от разрушения. Плотные или же тонкопористые, не размокающие в воде образцы могут и не подвергаться предварительному парафинированию.

### Определение без предварительного парафинирования

Кусок материала раскалывают на две части и определение ведут в двух параллельных пробах. Куски породы высушивают до постоянного веса (обычно нагреванием в сушильном шкафу при 105°) и после охлаждения взвешивают на воздухе ( $P_1$ ). Для кусков, весящих более 20 г, достаточно взвешивание с точностью до 0,01 г. Затем образцы постепенно погружают в воду, в которой их выдерживают около суток.

Предварительное насыщение водой необходимо здесь для точного определения общего объема образца, чтобы избежать

впитывания им воды во время взвешивания в воде. Далее каждый образец извлекают из воды, поверхность его осушают от избытка воды фильтровальной бумагой или же многократным перекладыванием на стекле (пока образец не перестанет оставлять на нем «кляксы») и взвешивают ( $P_2$ ). После этого образец на тонкой проволочке подвешивают к крюку левой чашки весов и взвешивают погруженным в стакан с водой ( $P_3$ ). Стакан устанавливают на специальной «скамейке», не препятствующей нормальному качанию весов. При взвешивании необходимо следить, чтобы к образцу не прилипали пузырьки воздуха, которые в случае их появления следует удалять осторожным прикосновением кисточки.

Затем образец снимают с проволочки и последняя взвешивается без образца ( $P_4$ ) в воде на той же глубине, что и при взвешивании с образцом. Объемный вес  $\gamma$  рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{P_1 D_{1,0}}{P_2 - (P_3 - P_4)} \quad (5)$$

где  $D_{1,0}$  — плотность воды при температуре определения, а остальные обозначения указаны в тексте.

Для любой другой жидкости

$$\gamma = \frac{P_1 D_x}{P_2 - (P_3 - P_4)} \quad (6)$$

где  $D_x$  — удельный вес взятой жидкости при температуре опыта.

### Определение с предварительным парафинированием

Образец исследуемой породы, после его высушивания до постоянного веса, слегка обтачивают для устранения неровностей поверхности, очищают кисточкой от мелочи и взвешивают ( $P_1$ ). Затем кусочек породы, который держат двумя пальцами, погружают сначала одной половиной, а после 2—3-минутного остывания — другой половиной в расплавленный парафин. Чтобы предупредить проникновение парафина в поры породы, надо нагревать парафин лишь немного выше температуры его плавления и погружать в него образец не более чем на 2—3 сек. После парафинирования поверхность образца осматривают через луну, чтобы выявить дефекты парафинирования (пузырьки воздуха, трещинки), и устраняют их прикосновением горячей проволоки. После парафинирования образец взвешивают ( $P_2$ ). Затем парафинированный образец на тонкой проволочке подвешивают к крюку левой чашки весов и погружают в стакан с дистиллированной водой, устанавливаемый как описано выше. Вычитя из полученного веса вес тонкой проволочки, которую для этой цели взвешивают после извлечения из вес образца при аналогичном погружении в воду, получают вес образца, покрытого парафином, взвешенного в воде ( $P_3$ ).

Примечания. 1. Необходимо, как и во всех случаях гидростатического плавания, чтобы образец был полностью погружен в воду, не касаясь стенок стакана и не имел прилипших пузырьков воздуха.

2. В целях контроля образец извлекают из воды, осторожно осушают фильтровальной бумагой и взвешивают повторно. Этот вес должен совпадать с весом  $P_2$ . Если он незначительно больше  $P_2$ , то это означает, что вода проникла в образец вследствие несовершенного парафинирования и необходимо внести поправку, соответственно увеличив вес  $P_2$ .

Из полученных данных объемный вес  $\gamma$  материала рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{P_1}{\frac{(P_2 - P_3)}{D_{н.р.}} - \frac{(P_3 - P_1)}{d_{\text{пар}}}} \quad (7)$$

где  $d_{\text{пар}}$  — удельный вес парафина, который приближенно равен 0,93.

Удельный вес парафина может быть определен методом уравнивания плотностей, причем предварительно парафин необходимо расплавить и дать ему застыть. Определение ведут следующим образом. В цилиндр весов Вестфalia-Мора кладут кусочек парафина, наливают 5% водный раствор этилового спирта, в котором парафин тонет, и добавляют 75% водный раствор этилового спирта до тех пор, пока парафин не окажется во взвешенном состоянии. Затем определяют удельный вес полученного раствора, который равен удельному весу парафина.

Следует упомянуть о денситометре Самсонова, который представляет собой особую конструкцию весов, снабженную шкалой, непосредственно градуированной на значения объемного веса. Пользование этим прибором позволяет избежать всяких пересчетов и быстро и сравнительно точно (для небольших значений  $\gamma$ ) получить значения объемного веса. Указанный прибор, выпускаемый заводом «Геологоразведка» в Ленинграде, снабжен детальной инструкцией по его применению и используется в настоящее время главным образом для определения объемного веса в полевых условиях.

#### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОГО ВЕСА ПОСРЕДСТВОМ ОБЪЕМОМЕРОВ (ВОЛЮМОМЕТРОВ)

С помощью объеммеров объем исследуемых твердых тел определяется посредством измерения объема вытесняемой ими жидкости при погружении их в последнюю. Имеются различные конструкции объеммеров, в которых используются разные жидкости — вода, органические жидкости, ртуть.

Во ВСЕГЕИ с успехом применяется объеммер, предложенный В. Ф. Журавлевым [2], служащий для быстрого определения объемного веса. Общий вид прибора изображен на рис. 2.

Штатив 1 закреплен на треноге 2, снабженной тремя уравнивательными вилками 3, позволяющими установить его строго

вертикально. На штативе с помощью специального держателя укреплен столик 4. Внутри штатива находится цилиндр 5, на котором нанесены деления ценой в 1 мм. Цилиндр движется вверх или вниз посредством кремальеры 6. Штатив 1 снабжен пониусом, позволяющим регистрировать перемещение цилиндра 5 вверх или вниз с точностью до 0,1 мм. К верхней части цилиндра 5 приделан горизонтальный держатель 7, к которому прикреплена стеклянная трубка 8, оканчивающаяся внизу острием. Строго вертикальное движение трубки обеспечивает держатель 9, прикрепленный к штативу. На столик 4 устанавливают стеклянный цилиндр 10, имеющий строго постоянный внутренний диаметр на различной высоте.

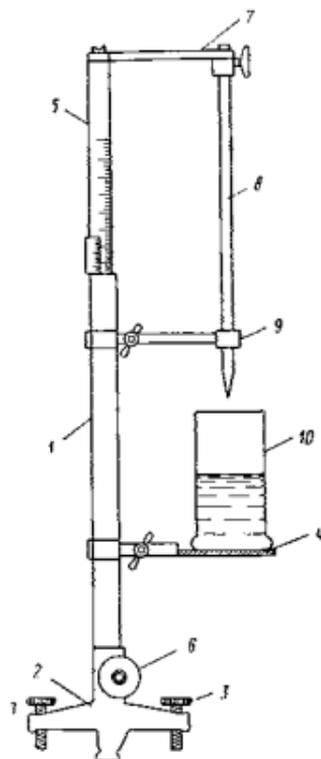


Рис. 2. Объеммер В. Ф. Журавлева

цилиндре 10. Отмечают второе показание  $h_2$  на шкале с помощью пониуса. Искомый объем образца  $V$  равен

$$V = S(h_2 - h_1) \quad (8)$$

где  $S$  — площадь поперечного сечения цилиндра 10.

Искомый объемный вес  $\gamma$  равен

$$\gamma = \frac{P}{V} = \frac{P}{S(h_2 - h_1)} \quad (9)$$

В случае образцов, размокающих в воде или имеющих крупные поры, из которых вода легко вытекает, производят предварительное

парафинирование образца, как это описано для гидростатического взвешивания. В этом случае сначала взвешивают высушенный образец до парафинирования ( $P_1$ ), а затем после парафинирования ( $P_2$ ). Далее все операции производят как в случае без парафинирования. Объемный вес  $\gamma$  рассчитывают в этом случае по формуле

$$\gamma = \frac{P_1}{S(h_2 - h_1) - \frac{(P_2 - P_1)}{d_{\text{па}}}} \quad (10)$$

Описанная методика очень удобна для быстрого и достаточно точного определения объемного веса горных пород, руд и различных искусственных материалов.

## V. МЕТОД УРАВНИВАНИЯ ПЛОТНОСТЕЙ

При определении методом уравнивания плотностей берутся две легко смешивающиеся жидкости, одна из которых тяжелее, а другая легче исследуемого материала. Задача сводится к составлению смеси, в которой проба материала не тонет и не всплывает кверху. Удельный вес смеси равен удельному весу пробы исследуемого материала.

Достоинством метода является возможность определения удельного веса для очень малых количеств материала.

Детали методики и набор необходимых жидкостей приводятся в специальных руководствах [1].

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бонштедт-Куплетская Э М. Определение удельного веса минералов. Изд. АН СССР 1951
- 2 Журавлев В Ф. Ж. прикл. хим., 7, № 1—2, 263 (1934)
- 3 Кей Д., Лэби Т. Справочник физика-экспериментатора ИЛ, 1949, стр. 63
- 4 Петров И И. Способы определения удельного веса пород и руд. Геол. изд., 1931
- 5 Справочник химика Т I. Госхимиздат, 1951, стр. 619
- 6 Сыромятников Ф В. Минеральное сырье, № 6, 905 (1930).

## ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

По характеру связи между водой и другими компонентами минералов различают три типа воды: конституционную, кристаллизационную и адсорбированную.

*Конституционная вода* входит в кристаллическую решетку минерала и наиболее прочно связана и удаляется лишь при нагревании до 300—1300° (в зависимости от природы минерала). Потеря конституционной воды данным минералом происходит в строго определенном, обычно узком интервале температур.

*Кристаллизационная вода* минералов-кристаллогидратов значительно менее прочно связана и удаляется при нагревании минерала до относительно невысоких (обычно ниже 300°) температур. Когда существует несколько кристаллогидратов данного соединения, формулы которых различаются числом молекул кристаллизационной воды, кривая потери воды в координатах температура — процент удаляющейся воды может иметь ступенчатый характер.

К кристаллизационному типу относят и цеолитную воду, выделяющуюся по мере повышения температуры постепенно, плавно, в широком температурном интервале. Потеря воды цеолитом — процесс обратимый.

*Адсорбированная вода* образует микропленку на поверхности и порах минерала (породы). При нагревании адсорбированная вода удаляется большей частью до 110°. К адсорбированной воде относится гигроскопическая вода (часто называемая «влажностью»), а также вода, захваченная кристаллом в процессе его образования. Удаление такой воды нередко требует нагревания до более высокой температуры.

При прокаливании минерала или породы удаляется вся вода. Определение общего содержания воды косвенным методом — взвешиванием остатка после прокалывания навески (потери при прокалывании) — может дать точные результаты лишь в немногих случаях. Часто проба содержит компоненты, удаляемые прокалыванием (CO<sub>2</sub>, F, Cl, S и др.). Кроме того, при прокалывании меняется степень окисления многих элементов (Fe, Mn). Поэтому при точном анализе правильнее определять воду прямым путем — непосредственным взвешиванием выделившейся воды при прокалывании пробы.

Взвешивание воды может производиться как непосредственно, без поглотителей (метод Пенфильда), так и с поглощением ее раз-

личными веществами (перхлоратом магния, серной кислотой, хлоридом кальция и др.).

Для минералов, отдающих воду при температурах выше  $1000^{\circ}$  (слоды), возможны ошибки за счет окисления некоторых элементов кислородом воды. В этом случае результаты для воды будут понижены.

Для понижения температуры выделения воды и одновременного связывания летучих компонентов пользуются сплавлением породы с различными плавнями: вольфрамом натрия и бихроматом калия.

## I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ ПЕНФИЛЬДА

Метод Пенфильда — очень быстрый и дает хорошие результаты для минералов, не содержащих летучих компонентов и отдающих воду при не слишком высокой температуре.

**Ход анализа.** Навеску породы 0,5—2 г вносят при помощи капиллярной воронки 4 в трубку Пенфильда (рис. 1). Последняя изготовляется из тугоплавкого стекла. Залаянный конец трубки расширен в форме шарика; кроме того трубка имеет одно или два расширения в середине для предохранения от обратного стекания конденсирующейся воды. От испарения воды через открытый конец трубки защищает вытянутая в капилляр стеклянная трубочка 5, присоединяемая с помощью резиновой трубки к трубке Пенфильда. Трубку держат в горизонтальном положении и нагревают шарик с навеской на горелке до полного выделения воды. Затем отплавляют шарик с навеской, охлаждают трубку и взвешивают. Продуванием воздуха удаляют воду из трубки и вновь взвешивают ее. По разности весов трубки до и после высушивания вычисляют процентное содержание воды.

Перед улотреблением трубку тщательно высушивают пропуская ток сухого воздуха.

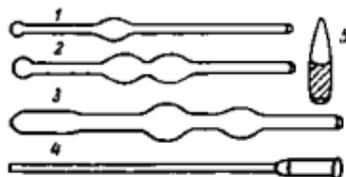


Рис. 1. Трубки Пенфильда.

1, 2, 3 — различные формы трубок; 4 — капиллярная воронка; 5 — стеклянная трубочка с резиновой смывкой

## II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ НАВЕСКИ С ВОЛЬФРАМОМ НАТРИЯ

Вольфрамат натрия (т. пл.  $696^{\circ}$ ) предложен в качестве плавни еще в 1913 г. С. Куширян [4] для определения воды в сульфатах, содержащих кристаллизационную воду. Позже К. И. Висконт и Н. П. Алимарин [1] применяли вольфрамат натрия для определения воды в слюдах методом Пенфильда. В лаборатории ВСЕГЕИ

применяется сплавление навески с вольфрамом натрия в трубке с поглощением воды серной кислотой.

**Ход анализа.** Для определения воды в минералах и породах, трудно отдающих воду и содержащих летучие вещества (Cl, F, S и др.), снаряжают прибор (рис. 2) следующим образом. Толстостенную трубку 1 из тугоплавкого стекла (или кварца) длиной 20—

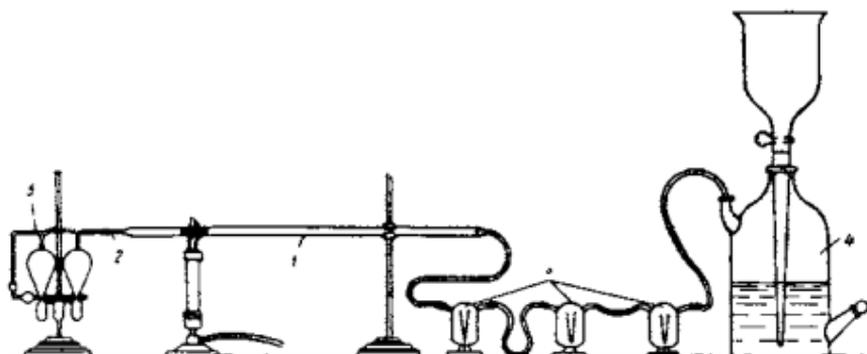


Рис. 2. Прибор для прямого определения воды

30 см оттягивают с одного конца так, чтобы получился толстостенный капилляр 2. Другой конец трубки закрывают каучуковой пробкой с проходящей через нее стеклянной трубкой; через систему осушительных склянок 3 пропускают из газометра 4 ток сухого воздуха. В оттянутый конец предварительно высушенной трубки 1 вкладывают кусочек платиновой сетки с гранулированной окисью свинца для поглощения галондов и серы; на некотором расстоянии от него помещают комочек губчатой платины для окисления водорода.

В прокаленную и взвешенную платиновую лодочку вносят навеску минерала и несколько кристалликов хлората калия, засыпают вольфрамом натрия и сейчас же помещают лодочку в трубку 1 через ее открытый конец. Трубку 1 при помощи каучуковой трубки соединяют с калиаппаратом 5, заряженным серной кислотой<sup>1</sup> и взвешенным. Трубку 1 закрывают и лодочку осторожно нагревают в токе сухого воздуха до сплавления массы. Оседающую на стенках трубки воду осторожным подогреванием переводят в калиаппарат. Когда бурное выделение воды окончится, нагревание усиливают и продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков газа.

<sup>1</sup> Серную кислоту предварительно нагревают до выделения паров и охлаждают в эксикаторе.

По привесу калиаппарата судят о количестве выделившейся воды. Применяемые при этом определении окись свинца и вольфрамат натрия предварительно сплавляют, измельчают и сохраняют в стаканчиках с притертыми пробками.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ СПЛАВЛЕНИЕМ НАВЕСКИ С БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

При определении воды в рудах, содержащих разлагаемые при нагревании компоненты — сульфиды, некоторые сульфаты, арсениды и т. д., — рекомендуется пользоваться для окисления и связывания выделяющихся продуктов бихроматом калия.<sup>1</sup> Предварительно перекристаллизованный и высушенный бихромат калия берется в трехкратном или пятикратном количестве по отношению к навеске (в зависимости от содержания в ней восстановителей). Навеску породы смешивают с бихроматом и помещают в фарфоровую лодочку. Вставляют последнюю в трубку из тугоплавкого стекла 1 (рис. 2) и выполняют определение воды, как при методе сплавления с вольфраматом натрия.

Этот метод дает хорошие результаты для руд и минералов, легко отдающих воду. Для силикатов с более высокой температурой выделения воды он непригоден, так как температура плавления бихромата калия слишком низка.

### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ<sup>2</sup>

В тех случаях когда навеску, предназначенную для определения воды, желательно сохранить для дальнейшего анализа, можно воспользоваться для определения воды методом элементарного анализа органических веществ. Попутно с водой из той же навески может быть определена двуокись углерода.

Образующиеся при прокаливании навески газы освобождаются от серы и галогенов, проходя через нагретый до 150—200° конец трубки для сжигания, в котором находится двуокись свинца и высокодисперсное металлическое серебро.

Для определения воды и двуокиси углерода из одной навески в лаборатории ВСЕГЕИ применяется следующая установка (рис. 3). Воздух из газометра 1, проходя через регулятор давления 2, несколько склянок Тищенко с серной кислотой 3 и счетчик пузырьков 4, поступает через хлоркальциевую трубку 5 в кварцевую трубку для прокалывания 6. Внутри трубки 6 в конце, обращенном к газо-

<sup>1</sup> Бихромат калия предложен нами [1] в качестве плавления как сильный окислитель с низкой температурой плавления; он расплавляется раньше, чем начинается разложение сульфидов, сульфатов, арсенидов и арсенатов.

<sup>2</sup> Описание составлено Л. Э. Шарльним

метру, помещается стеклянный пустотелый посеребренный внутри цилиндрок 7 (рис. 4),<sup>1</sup> заполняющий с небольшим зазором весь просвет кварцевой трубки 6. Назначение посеребренного цилиндрика заключается в предохранении каучуковой пробки от действия высокой

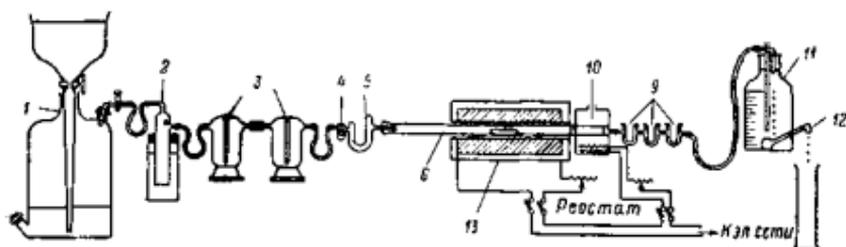


Рис. 3. Прибор для прямого определения воды и двуоксида углерода

температуры. Выходной конец трубки 6, находящейся в электрической печи с платиновой обмоткой 13, содержит набивку из двуоксида свинца и металлического серебра 8 на участке в 10—12 см (рис. 4). Трубка заканчивается толстостенным капилляром (просвет около 1—1,5 мм), к которому присоединяются трубки 9 для поглощения воды и двуоксида углерода (рис. 3).

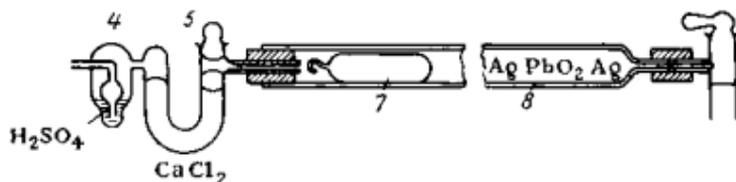


Рис. 4. Разрез через начало и конец трубки для прокалывания

Набивку трубки 6 производят следующим образом: в трубку вставляют свернутый лист бумаги, доходящий почти до ее конца, затем насыпают щепотку прокаленного асбеста, слегка сжимают его стеклянной палочкой, присыпают асбест, импрегнированный серебром (слой около 1 см), тонкий слой чистого прокаленного асбеста и слой гранулированной двуоксида свинца (7—8 см), затем снова тонкий слой чистого асбеста, слой серебра с асбестом и, наконец, тонкий слой чистого асбеста.

Выходной конец снаряженной кварцевой трубки 6 помещается в железную коробку 10, нагреваемую до 150—200°. Нужно внима-

<sup>1</sup> Этот цилиндрок можно легко приготовить из тугоплавкой пробирки, выщипав из нее воздух перед запаиванием.

тельно следить за тем, чтобы выходной конец трубки не оказался в нагретой части электрической печи, так как это может повлечь за собой сплавление набивки с кварцем и порчу трубки. Толстостенный капилляр, которым оканчивается выходное отверстие кварцевой трубки, — весьма существенная конструктивная деталь: благодаря большой скорости газов, проходящих через капилляр, вода быстро увлекается и поглотителем 9. Входное отверстие поглотительной U-образной трубки 9 должно иметь такой же наружный диаметр, как и капилляр выходного отверстия кварцевой трубки. Диаметр капилляров не должен быть меньше 1 мм.

После поглотителей 9 воздух поступает в аспиратор 11, сконструированный подобно сосуду Мариотта. В нижнем тубусе сосуда 11 с небольшим трением вращается стеклянная трубка 12, поднимая или опуская которую можно весьма точно регулировать скорость прохождения воздуха через прибор. Пузырьки воздуха в аспираторе 11 должны проходить все время, независимо от того, закрыты или открыты краны поглотителей. Давление входящего в прибор воздуха можно точно отрегулировать, поднимая или опуская широкую трубку аспиратора.

Определение воды производят следующим образом. После того как хлостым опытом убедились, что все части прибора сухи и поглотители не дают привеса, прибору дают остыть. Присоединив взвешенные поглотители 9, в холодную трубку 6 вдвигают лодочку с навеской, помещают цилиндр 7 и закрывают трубку каучуковой пробкой. Открывают кран газометра 1 и, закрыв кран последнего поглотителя 9, убеждаются в отсутствии утечки газа. Затем открывают последний кран и регулируют ток воздуха трубкой 12 сосуда 11 с тем, чтобы пузырьки воздуха, проходящие через счетчик 4, можно было отсчитывать. По окончании подготовительной работы выходной конец трубки, помещаемый в коробку 10, нагревают до 150—200° и включают через реостат электрическую печь 13. Если есть основание предполагать в минерале наличие легко выделяемой воды, то печь включают надо с особенной осторожностью.

После того как температура электрической печи доведена до 1100°, выделение воды продолжается не более 1/2 часа. По истечении этого времени печь выключают, поглотители отъединяют и уносят в весовую, а трубку закрывают запасным набором поглотителей.

Примечания. 1. Гранулированную двуокись свинца готовят следующим образом. Продажную  $PbO_2$  размешивают с концентрированной азотной кислотой в густую пасту и выпаривают на водяной бане почти досуха. Затем пасту режут на платиновым шпателем на кусочки в несколько кубических миллиметров, помещают в стеклянную банку с притертой пробкой, осторожным вращением банки окатывают в шарик и после этого высушивают при температуре несколько выше 200°. Перед набивкой в трубку двуокиси свинца необходимо отсечь мелкие куски, чтобы набивка не была слишком плотной.

«Серебряный асбест» готовят следующим образом: обыкновенного асбеста для тиглей Гуча аммиачным раствором карбоната серебра и последующим прокаливанием при невысокой температуре.

2 Для поглощения воды лучше всего применять перхлорат магния [15]. Более дешевым и доступным реактивом является безводный хлорид кальция. Трубки с хлоридом кальция следует заряжать таким образом, чтобы обращенный к печи конец трубки содержал крупные куски его, переложенные прослойками ваты; остальную часть трубки заполняют мелкозернистым хлоридом кальция, тщательно отсеянным от порошка. Снаряженная таким образом трубка никогда не закупоривается выделяющейся водой и легко перезаряжается.

3 Для поглощения двуокиси углерода применяют аскарит, при его отсутствии — натровую излесь. Сведения о работе с обоими поглотителями приведены в разделе «Силикаты» (стр. 126).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Висконт К И, Алямарян И П О новом методе определения воды в слюдах Труды Института прикладной минералогии, вып. 40 (1928)
- 2 Лазаренко Е К Курс минералогии, Киев, 1951
- 3 Соболев В С Введение в минералогию силикатов Изд Львовского университета, 1949
- 4 Kuzigian S. Am Journ Sci., 36, 401 (1913).

## ПРЕПАРАТИВНАЯ РАБОТА

Приготовление растворов определенной концентрации, синтез реактивов, испытание их на чистоту, очистка и регенерация — таковы главные задачи препаративной работы.

Нет необходимости доказывать значение препаративной работы для аналитической лаборатории. Недостаточная чистота реактива, неточность титра стандартного раствора — все это искажает результаты анализа и может обесценить работу аналитика. Поэтому следует уделять особое внимание точному выполнению препаративных работ и их четкой документации.

В настоящем разделе рассматриваются основные приемы препаративной работы и методы приготовления растворов и реактивов, наиболее часто применяемых в процессе анализа минерального сырья. Описания способов приготовления реактивов, используемых для единичных аналитических методик, приведены в соответствующих разделах.

### 1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ЗАДАННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Растворы, приготавливаемые в препаративной лаборатории, можно разделить на две группы: 1) растворы, концентрация которых может быть установлена приближенно; 2) растворы, концентрация которых должна быть установлена с возможно более высокой точностью.

#### 1. РАСТВОРЫ С ПРИБЛИЖЕННО УСТАНОВЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

##### Растворы солей и оснований

Для приготовления раствора отвешивают на технических весах рассчитанное количество вещества, помещают навеску в измерительную колбу соответственной емкости и растворяют в воде, приливаемой до уровня метки. Зная величину навески и объем полученного раствора, легко рассчитать его концентрацию.

При приготовлении большого объема раствора (десятки литров) навеску помещают в бутылку и измеряют вливаемую воду большим мерным цилиндром.

Иногда вещество, служащее для приготовления раствора, не полностью растворимо в воде. В таком случае навеску растворяют в относительно небольшом объеме воды, фильтруют и доводят фильтр водой до определенного объема.

Обычно при этом рассчитывают содержание растворенного вещества в 100 мл раствора и найденное число граммов условно<sup>1</sup> приравнивают к процентному содержанию растворенного вещества. Так, раствор нитрата аммония, содержащий 2 г соли в 100 мл раствора, условно называют 2% раствором.

Если растворенное вещество содержит кристаллизационную воду, навеску рассчитывают так, чтобы в 100 мл раствора содержалось требуемое количество безводной соли. Пусть, например, требуется приготовить 1 л 5% раствора  $\text{BaCl}_2$ . По справочнику устанавливаем, что эта соль кристаллизуется с двумя молекулами воды. Подсчитываем молекулярный вес водной ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и безводной ( $\text{BaCl}_2$ ) соли: получаем соответственно 244,3 и 208,29.

Требуемое количество двухводного хлорида бария составит

$$50 \frac{244,3}{208,29} = 58,65 \text{ г}$$

### Растворы кислот

Растворы кислот, имеющих постоянный состав (например ледяной уксусной, борной, щавелевой и др.) готовят и рассчитывают так же, как и растворы солей и оснований.

Сложнее обстоит дело с кислотами, которые в практике встречаются лишь в виде водных растворов (соляная, азотная, серная и т. д.).

Концентрацию разбавленных растворов таких кислот принято обозначать четырьмя способами.

1. Концентрация выражается числом граммов кислоты в 100 мл раствора. Например, если в 100 мл раствора  $\text{HCl}$  содержится 5 г  $\text{HCl}$ , его называют 5%-ным. Для приготовления такого раствора необходимо знать удельный вес исходной соляной кислоты. Если ее удельный вес равен 1,19, находим по таблицам удельных весов, что в 1 мл такой кислоты содержится 0,44 г  $\text{HCl}$ . Следовательно, для приготовления 100 мл 5% раствора  $\text{HCl}$  потребуется  $5 : 0,44 = 11,37$  мл конц.  $\text{HCl}$  и 88,63 мл воды.

2. Концентрация выражается числом миллилитров продажной концентрированной кислоты в 100 мл раствора (% по объему). Так, под 10% (по объему) раствором соляной кислоты понимают раствор, в 100 мл которого заключено 10 мл конц.  $\text{HCl}$  и 90 мл воды.

3. Концентрация выражается степенью разбавления продажной

<sup>1</sup> Весовая концентрация раствора определяется содержанием растворенного вещества в 100 г раствора. В данном случае не учитывается удельный вес раствора и содержание растворенного вещества в 100 мл раствора лишь условно может быть принято за процентное содержание.

концентрированной кислоты водой. Степень разбавления приводится в форме дроби, в числителе которой указывается объем концентрированной кислоты, а в знаменателе — объем воды, взятой для разбавления данного объема кислоты (например 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10).

4. Концентрация выражается величиной удельного веса, что требует вспомогательных таблиц, содержащих данные о зависимости концентрации от удельного веса раствора.

От одной формы выражения концентрации легко перейти к другой. Пусть, например, мы имеем 10% (по объему) раствор HCl. По таблицам удельных весов находим, что в 1 мл продажной соляной кислоты удельного веса 1,19 содержится 0,44 г HCl. Следовательно, в 10 мл концентрированной кислоты содержится 4,4 г HCl. После прибавления 90 мл воды в 100 мл раствора будет содержаться 4,4 г HCl, т. е. весовая концентрация приблизительно равна 4,4% (удельный вес раствора в данном случае не учитывается).

## 2. РАСТВОРЫ С ТОЧНО УСТАНОВЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Растворы с точно установленной концентрацией, применяемые в объемном анализе, называются *титрованными*, а растворы, используемые при колориметрических и полярографических определениях, — *стандартными* (эталонными).

Концентрацию титрованных растворов можно выражать величиной титра или величиной нормальности.

*Титром* (*T*) называется число граммов (обычно тысячные доли грамма и менее) растворенного вещества, заключенное в 1 мл раствора. Часто, в особенности при массовой работе, удобнее выразить титр раствора в граммах не того вещества, которое растворено, а в граммах вещества, определяемого с помощью данного раствора. Например, титр раствора бихромата калия удобно выражать в граммах двувалентного железа, которое способен окислить 1 мл бихромата. Такой «рабочий» титр мы будем называть «титром раствора бихромата калия по железу».

*Нормальность* раствора (*n* или *N*) называется число грамм-эквивалентов растворенного вещества, заключенное в 1 л раствора.

*Эквивалентом* (*Э*) называется число весовых частей вещества, равноценное в данной реакции одному атому водорода, половине атома кислорода или одному атому любого одновалентного элемента.

Эквивалентный вес, выраженный в граммах, называется *грамм-эквивалентом*. Величина эквивалента окислителя или восстановителя равна отношению молекулярного веса к числу присоединенных или отданных электронов.

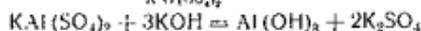
Понесим эти определения некоторыми примерами:



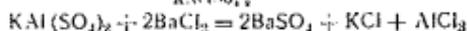
$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 19,01 \quad \mathcal{E}_{\text{NaOH}} = 40,01$$



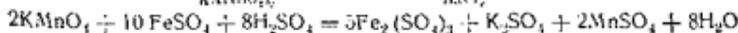
$$\mathcal{E}_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 258,2$$



$$\mathcal{E}_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 86,06$$



$$\mathcal{E}_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2} = 64,55 \quad \mathcal{E}_{\text{BaCl}_2} = 104,14$$



$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \quad (\text{Mn}^{7+} \text{присоединил } 5 \text{ электронов})$$

$$\mathcal{E}_{\text{FeSO}_4} = 152,0 \quad (\text{Fe}^{2+} \text{отдал } 1 \text{ электрон})$$

Зная титр раствора, легко вычислить его нормальность, и наоборот

$$T = \frac{N \vartheta}{1000} \quad N = \frac{T \cdot 1000}{\vartheta}$$

Выражение концентрации растворов через величину нормальности позволяет значительно упростить все расчеты результатов объемно-аналитических определений. При этом следует помнить следующее.

1. Если два раствора реагируют между собой, в момент эквивалентной точки отношение реагирующих объемов обратно пропорционально отношению нормальности

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1} \quad \text{или} \quad V_1 N_1 = V_2 N_2$$

2. Вещества реагируют равноэквивалентными количествами

Пусть мы титруем двувалентное железо раствором бихромата калия в момент эквивалентной точки наступил тогда, когда мы израсходовали  $V$  мл раствора бихромата калия, имевшего нормальность  $N$ . В 1 мл раствора бихромата калия содержится  $N/1000$  г-эке его, а в  $V$  мл —  $VN/1000$  г-эки. Следовательно, столько же грамм-эквивалентов железа находилось в анализируемом растворе.

Для определения количества двувалентного железа в анализируемом объеме  $A$  достаточно умножить найденное число грамм-эквивалентов на величину эквивалентного веса железа, равную в данной реакции 55,8

$$A = \frac{VN \cdot 55,8}{1000}$$

3. Если известен титр раствора по определяемому веществу (например титр  $KMnO_4$  по железу), а требуется найти титр того же раствора по другому веществу  $x$ , которое может быть оттитровано с помощью данного раствора, достаточно воспользоваться формулой

$$\frac{T_{KMnO_4}}{x} = \frac{T_{KMnO_4}}{Fe} \cdot \frac{\vartheta_x}{\vartheta_{Fe}}$$

где  $\vartheta_x$  — эквивалент определяемого вещества;

$\vartheta_{Fe}$  — эквивалент железа.

## Растворы для определений, основанных на реакциях нейтрализации

Приготовление титрованных растворов кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ). Прежде всего готовят раствор, приблизительно отвечающий заданной концентрации кислоты. Для этого рассчитывают количество продажной концентрированной кислоты, необходимое для получения заданного объема разбавленного раствора.

Пусть требуется приготовить 3 л 0,1 н. раствора  $HCl$ , эквивалент которой равен 35,47. Для этого нужно 0,3 г-эки или 10,64 г  $HCl$ . По таблицам удельных весов находим, что в 1 мл  $HCl$  уд. веса 1,19 содержится 0,443 г  $HCl$ . Отсюда

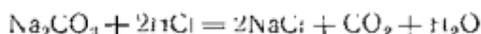
объем кислоты, требуемый для приготовления 3 л 0,1 н. раствора, равен  $\frac{10,64}{0,443} = 24,02$  мл.

Рассчитанный объем кислоты (рекомендуется брать небольшой избыток) вводят в бутылку, добавляют 2976 мл воды, тщательно перемешивают и устанавливают титр раствора.

В качестве исходного вещества для установления титра кислоты чаще всего пользуются чистой содой,<sup>1</sup> прокаленной в платиновой чашке при 300—350°.

Навеску соды рассчитывают так, чтобы на титрование ее пошло не более 50 и не менее 10 мл раствора кислоты; чем больше заданная нормальность раствора кислоты, тем больше берется навеска соды. Практически чаще всего готовят 0,1 или 0,2 н. раствор HCl, для чего пользуются навеской соды 0,15—0,2 г. Навеску в небольшой конической колбе растворяют в 25 мл воды, прибавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют раствором соляной кислоты до установления переходной окраски. Далее раствор кипятят в течение 1—2 мин. для удаления углекислого газа, охлаждают и дотитровывают, если нужно, раствором кислоты.<sup>2</sup>

Расчет производят следующим образом. Из реакции



следует, что эквивалент соды равен  $\frac{1}{2}$  ее молекулярного веса, т. е. 53. Частное от деления навески соды  $a$  на 53 представляет собой число грамм-эквивалентов соды, нейтрализованной  $V$  мл кислоты, имеющей нормальность  $N$ . Число затраченных грамм-эквивалентов кислоты равно  $VN/1000$ . В момент эквивалентной точки

$$\frac{a}{53} = \frac{NV}{1000}$$

откуда

$$N = \frac{1000 a}{53 V}$$

Нормальность раствора кислоты вычисляется по данным нескольких (не менее 3) параллельных опытов.

**Приготовление титрованных растворов щелочи.** Растворы едкого натра и едкого кали. Отвешивают навеску твердого едкого натра или кали, рассчитанную так, чтобы после ее растворения в заданном объеме воды получился раствор, концентрация которого была бы процентов на 10 больше требуемой. После растворения навески в свеженеокисляющей воде прибавляют 50—80 мл насыщенного раствора известковой воды на каждый литр раствора щелочи. Раствору дают стоять около часа, время от времени

<sup>1</sup> Пользуются также бурой, оксалатом натрия, карбонатом кальция и т. д. [14].

<sup>2</sup> Кольтгоф [14] рекомендует сперва титровать навеску соды с фенолфталеином до обесцветивания раствора, затем добавить несколько капель раствора бромкрезолового зеленого и продолжать титрование до начала перехода синей окраски в зеленую. Далее следует кипятить раствор в течение 1—2 мин. для удаления углекислого газа, причем окраска переходит сначала в синюю, а потом в фиолетовую. Но охлажденный раствор снова титруют до зеленой окраски. Этот способ следует предпочесть при наличии соответствующих индикаторов.

энергично встряхивая его.<sup>1</sup> По отстаивании осадка прозрачную жидкость сифонируют в бутылку, снабженную поглотителем с натровой известью (аскаритом) для предохранения от углекислого газа воздуха. Полученный раствор щелочи содержит немного кальция (1—2 мг на 1 л), что в большинстве случаев не имеет значения.

Титр раствора щелочи устанавливают по раствору соляной кислоты известной нормальности.

Нормальность раствора щелочи рассчитывают по формуле

$$N_{\text{щел.}} = \frac{N_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{щел.}}}$$

Раствор едкого барита. 33 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воды. Воду после кипячения следует предохранять от попадания углекислого газа из воздуха, для чего в пробку, которой закрыта склянка с водой, вставляют стеклянную трубку, соединенную с поглотителем, наполненным натровой известью или аскаритом.

После растворения барита и отстаивания осадка (главным образом  $\text{BaCO}_3$ ) раствор сливают в сухую склянку, также снабженную предохранительным поглотителем. Лучше всего если к этой склянке непосредственно присоединена бюретка.

Нормальность раствора барита устанавливают по титрованному раствору соляной кислоты, для чего в несколько колб отмеряют заданные объемы раствора кислоты (например по 10 мл 0,5 н. раствора) и титруют раствором барита в присутствии метилового красного.

Нормальность вычисляют по формуле

$$N_1 = N_2 \frac{V_2}{V_1}$$

где  $N_1$  — нормальность раствора барита;

$V_1$  — объем раствора барита, израсходованный на титрование, мл;

$N_2$  — нормальность раствора кислоты;

$V_2$  — объем раствора кислоты, мл.

### Растворы для определений, основанных на реакциях осаждения

Приготовление титрованного раствора нитрата серебра. Для приготовления раствора необходимо количество нитрата серебра (эквивалент равен 169,89) внести в измерительную колбу и растворить в требуемом объеме дистиллированной воды, не содержащей хлорид-иона.

<sup>1</sup> Если имеются шарики или таблетки едкой щелочи, очищенной от карбонатов обработкой спиртом, их можно применять без специальной подготовки раствора.

В качестве исходного вещества для приготовления раствора может служить также чистое металлическое серебро. В этом случае навеску серебра (эквивалент равен 107,88) растворяют в азотной кислоте, не содержащей хлор-иона, выпаривают раствор досуха на водяной бане и растворяют сухую соль в воде.

Титр раствора нитрата серебра устанавливают объемным методом — по навеске хлорида натрия, титрованием с хроматом калия в качестве индикатора или весовым методом — осаждением хлорида серебра с последующим взвешиванием осадка.

**Приготовление раствора роданида аммония (калия).** Рассчитанное количество роданида (на 1 л 0,1 н. раствора 10 г KSCN или 9 г NH<sub>4</sub>SCN) растворяют в соответственном объеме воды. Титр устанавливают с помощью титрованного раствора нитрата серебра. Для этого отмеривают 20 мл раствора нитрата серебра в коническую колбу, разбавляют примерно до 50 мл водой, прибавляют 1 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют раствором роданида до розовой окраски.

Нормальность раствора роданида N<sub>2</sub> вычисляют по формуле

$$N_2 = N_1 \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

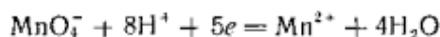
где N<sub>1</sub> — нормальность раствора нитрата серебра;

V<sub>1</sub> — объем раствора нитрата серебра, мл;

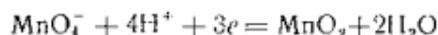
V<sub>2</sub> — объем раствора роданида, мл.

### Растворы для определений, основанных на реакциях окисления-восстановления

**Приготовление раствора перманганата калия.** Как известно, в кислой среде перманганат-ион восстанавливается по схеме



В щелочной среде восстановление протекает по другой схеме



В соответствии с этим эквивалент перманганата калия равен  $\frac{1}{5}$  молекулярного веса, если окисление ведется в кислом растворе, и  $\frac{1}{3}$  молекулярного веса, если в щелочном растворе. В большинстве случаев окисление перманганатом калия производят в кислом растворе (эквивалент равен 31,6).

Для приготовления 0,1 н. раствора навеску берут из расчета 3,2 г KMnO<sub>4</sub> на 1 л раствора. По растворении навески раствор оставляют в темном месте на две недели, чтобы следы органических веществ, присутствующих в воде, успели окислиться. Далее раствор фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном. Вся посуда

должна быть предварительно тщательно вымыта хромовой смесью, а затем водой.

Для ускорения процесса приготовления раствора перманганата калия рекомендуется по растворении навески в воде нагреть раствор до кипения и выдержать при температуре, близкой к температуре кипения, в течение часа, а затем фильтровать, как указано выше.

Раствор хранят в темноте или на рассеянном свете в склянке (желательно из желтого стекла) со стеклянной пробкой.

Установление титра перманганата калия производят по навеске оксалата натрия, а при его отсутствии — по щавелевой кислоте.

Навеску 0,2—0,3 г оксалата натрия, предварительно тщательно высушенного при 105°, помещают в коническую колбу, растворяют в 60 мл воды и прибавляют 10 мл разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 5). Раствор нагревают примерно до 80° и титруют при непрерывном помешивании раствором перманганата калия до появления розового окрашивания.

При пользовании щавелевой кислотой ее нужно предварительно перекристаллизовать. Для этого продажную щавелевую кислоту растворяют в приблизительно равном (по весу) количестве горячей воды, содержащей немного соляной кислоты, по охлаждению отсасывают выделившиеся кристаллы и вновь перекристаллизовывают из воды, не содержащей соляной кислоты. Кристаллическую щавелевую кислоту сушат при комнатной температуре, насыпая ее тонким слоем в большую фарфоровую чашку. Высушенные таким образом кристаллы досушивают в эксикаторе над смесью обычной двуводной щавелевой кислоты и безводной щавелевой кислоты, полученной продолжительным, но неполным обезвоживанием ее в термостате. Такая смесь имеет упругость пара, близкую к упругости пара двуводной щавелевой кислоты.

Нормальность раствора перманганата калия рассчитывают по формуле

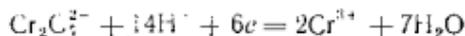
$$N = \frac{a \cdot 1000}{\mathcal{E}V}$$

где  $a$  — навеска оксалата натрия (или щавелевой кислоты), г;

$\mathcal{E}$  — эквивалент оксалата натрия, равный 67 (или щавелевой кислоты, равный 63,025);

$V$  — объем израсходованного раствора перманганата калия, мл.

**Приготовление раствора бихромата калия.** В кислой среде бихромат восстанавливается по схеме



Эквивалент бихромата калия равен, таким образом,  $\frac{1}{6}$  его молекулярного веса.

Для приготовления раствора бихромат калия перекристаллизовывают из воды, высушивают при 150° и растворяют навеску

(4,9038 г  $K_2Cr_2O_7$  на 1 л 0,1 н. раствора) в заданном объеме воды. Чистота перекристаллизованной и высушенной соли настолько высока, что титр раствора можно рассчитывать непосредственно по навеске бихромата калия.

Проверку титра раствора бихромата калия легко осуществить, имея титрованный раствор тиосульфата натрия. Для этого к отмеренному объему раствора бихромата калия, разбавленного водой и сильно подкисленного соляной кислотой (10 мл конц. HCl на 50 мл раствора), добавляют 2 г KI, перемешивают и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия; под конец титрования вводят крахмал.

**Приготовление раствора тиосульфата натрия.** Тиосульфат натрия реагирует с иодом по схеме



или



Следовательно, тиосульфат-ион, окисляясь, отдает один электрон; таким образом, эквивалент тиосульфата натрия равен его молекулярному весу.

Тиосульфат натрия кристаллизуется с 5 молекулами воды, но на воздухе легко выветривается и содержание воды в нем уменьшается.

Для приготовления 0,1 н. раствора растворяют 25 г  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  в 1 л свежепрокипяченной холодной воды и прибавляют 0,1 г  $Na_2CO_3$ . Перед установкой титра дают раствору постоять 2—3 дня.

Установление титра раствора тиосульфата натрия производится иодометрическим методом. В качестве исходного вещества берут окислитель, который можно получить в достаточно чистом состоянии. Практически пользуются бихроматом или иодатом калия.

Для установления титра по навеске бихромата калия последний предварительно перекристаллизовывают и высушивают, как указано выше. Далее точную навеску бихромата калия (порядка 0,2 г) растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой, прибавляют 2 г KI и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия.

Для проверки титра раствора тиосульфата натрия можно использовать также титрованные растворы перманганата или бихромата калия. Для этого в коническую колбу отмеривают 20 мл раствора  $KMnO_4$  или  $K_2Cr_2O_7$ , прибавляют воду до 50—60 мл и 10 мл 2 н. раствора HCl или  $H_2SO_4$ . Далее вводят в раствор 2 г KI и после тщательного перемешивания титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия, заканчивая титрование с крахмалом в качестве индикатора.

Нормальность раствора тиосульфата натрия рассчитывают по формулам

$$N = \frac{a \cdot 1000}{49,03V}$$

или

$$N = \frac{N_1 V_1}{V}$$

где  $a$  — навеска бихромата калия, г;

$V$  — объем раствора тиосульфата натрия, мл;

49,03 — эквивалент бихромата калия;

$N_1$  — нормальность раствора перманганата (бихромата) калия;

$V_1$  — объем раствора перманганата (бихромата) калия, мл.

**Приготовление раствора крахмала.** 2 г растворимого крахмала и 10 мг  $\text{HgJ}_2$  растирают в ступке или фарфоровой чашке с небольшим количеством воды. Полученную суспензию медленно вливают в 1 л кипящей воды и кипятят до просветления раствора.<sup>1</sup>

**Приготовление раствора иода.** Иод предварительно очищают возгонкой. Для освобождения от возможных примесей хлора и брома иод возгоняют два раза: первый раз из смеси, содержащей иодид калия (в отношении 4 : 1), второй раз — без иодида.

Для приготовления раствора иода в литровую колбу помещают 25 г  $\text{KI}$ , который не должен содержать иодата калия, растворяют в 30—40 мл воды и вводят 12,7 г  $\text{J}_2$ . Закрыв колбу стеклянной пробкой, взбалтывают содержимое до полного растворения иода, после чего разбавляют водой до метки.

Титр раствора иода устанавливают по раствору тиосульфата натрия. Для этого 20—25 мл раствора  $\text{J}_2$  вливают в коническую колбу с узким горлом, в которую предварительно налито 200—250 мл воды. Далее титруют иод раствором тиосульфата натрия до появления соломенно-желтой окраски, после чего прибавляют 5 мл крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

## II. ПРИГОТОВЛЕНИЕ, ИСПЫТАНИЕ НА ЧИСТОТУ, ОЧИСТКА И РЕГЕНЕРАЦИЯ НЕКОТОРЫХ РЕАКТИВОВ

### 1. ДЕСТИЛЛИРОВАННАЯ ВОДА

Дестиллированную воду испытывают на содержание сухого остатка, ионов хлора, сульфата и аммония.

При выпаривании дестиллированной воды досуха не должно оставаться заметного остатка.

Качественные пробы на ионы хлора, сульфата и аммония рассматриваются в разделе «Анализ природных вод».

В специальных случаях вода испытывается на содержание кремневой кислоты (стр. 58).

<sup>1</sup> Добавка двуокисистой ртути в качестве консервирующего средства желательна, но обязательна.

## 2. КИСЛОТЫ

### Соляная кислота

Далеко не все аналитические операции, предусматривающие применение соляной кислоты, требуют полной ее чистоты. Очень важно поэтому выяснить, какие примеси содержит соляная кислота и в соответствии с этим решить вопрос о дальнейшем ее применении.

**Испытание на чистоту.** Определение нелетучих примесей. Выпаривают во взвешенной платиновой чашке 10—25 мл раствора HCl с последующим высушиванием и взвешиванием сухого остатка. Остаток может служить для производства дальнейших качественных проб.

**Определение серы.** К 10—15 мл раствора HCl прибавляют 5 мл  $\text{HNO}_3$ ,<sup>1</sup> проверенной на отсутствие сульфат-иона. К смеси прибавляют хлорид натрия<sup>2</sup> и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и повторяют выпаривание. Остаток вновь смачивают соляной кислотой, растворяют в воде, нагревают до кипения и добавляют разбавленный раствор хлорида бария. Раствору дают постоять в тепле. Если осадок появится, его на следующий день отфильтровывают через плотный фильтр, промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают сульфат бария.

**Определение сульфит-иона.** К 50 мл дистиллированной воды прибавляют 1 г KJ, 0,15 мл (три капли) 0,01 н. раствора  $\text{J}_2$  и 1,5 мл 0,5% раствора крахмала. После этого вводят 5 мл испытуемой кислоты. Синяя окраска крахмала не должна исчезать. Если она исчезает — вероятно присутствие сульфит-иона.

**Определение хлора.** К 5 мл свежеприготовленного крахмального клейстера с несколькими каплями раствора иодида калия и разбавленной серной кислоты прибавляют 1 мл испытуемой кислоты. В присутствии хлора появляется синяя окраска.

**Определение железа.** 25 мл раствора HCl разбавляют водой, добавляют несколько капель раствора перекиси водорода, кипятят несколько минут, охлаждают и прибавляют раствор роданида калия (аммония). Розовое или красное окрашивание — признак присутствия железа.

**Определение мышьяка.** К 10 мл раствора HCl прибавляют 10 мл  $\text{HNO}_3$  и выпаривают с 6 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до начала выделения паров; по охлаждении остаток разбавляют 10—15 мл воды и снова выпаривают до полного удаления азотной кислоты. После охлаждения раствор разбавляют водой и определяют мышьяк по методу Гутцейта (стр. 506).

<sup>1</sup> Введение азотной кислоты рекомендуется потому, что в продажной соляной кислоте сера может находиться и в форме соединений низших валентностей, которые должны быть окислены.

<sup>2</sup> Хлорид натрия вводится для предотвращения улетучивания серной кислоты — при выпаривании он связывает серную кислоту в сульфат натрия.

**Приготовление чистой кислоты.** Чистую соляную кислоту можно получить перегонкой продажной кислоты,<sup>1</sup> насыщенном дистиллированной воды хлористым водородом, образующимся при обработке соляной кислоты концентрированной серной кислотой, или действием серной кислоты на хлорид натрия.

### Азотная кислота

**Испытание на чистоту.** Желтая окраска кислоты может быть вызвана наличием хлора, двуокиси азота или мода.

**Определение сульфатов и хлоридов.** Присутствие сульфат- и хлор-ионов определяется в разбавленных растворах обычными методами.

**Определение железа.** Испытание на присутствие железа производится в разбавленных растворах прибавлением роданида калия или аммония.

**Определение азотистой кислоты.** Проба на присутствие азотистой кислоты производится путем прибавления к разбавленной кислоте нескольких капель раствора перманганата калия. Если окраска в течение 2 мин. не изменяется, азотистая кислота отсутствует.

**Приготовление азотной кислоты удельного веса  $\sim 1,5$ .** 250 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 250 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вливают через воронку в реторту с длинной отводной трубкой. Присмотром служит колба Кьельдаля, помещаемая в снег или лед. Реторту сверху покрывают асбестовым листом и нагревают на песчаной бане. Вначале реакция протекает бурно и первая отгоняемая фракция загрязнена серной кислотой (она сбрасывается). Дальнейшая перегонка идет спокойно. По Ю. В. Карякину [3] выход кислоты составляет 225 мл. Концентрацию ее устанавливают по удельному весу. Все операции следует вести в тяге с закрытой дверцей.

### Серная кислота

**Испытание на чистоту.** Чистая серная кислота должна быть бесцветной. Коричневая или черная окраска указывает на присутствие органических веществ. При нагревании в платиновой чашке до  $300^\circ$  (на песчаной бане или плитке) кислота должна количественно испариться, не оставляя сухого остатка.

**Определение хлоридов.** Проба на хлор-ион производится с нитратом серебра после сильного разбавления кислоты водой.

**Определение азотной кислоты.** Проба на азотную кислоту производится прибавлением к порции испытуемой кислоты

<sup>1</sup> Для очистки от мышьяка кислоту выдерживают с медной стружкой, после чего перегоняют в присутствии хлорного железа.

в пробирке раствора дифениламина. Если азотная кислота (и вообще окислители) присутствует, появляется синяя окраска.

**Определение восстановителей.** Проба на содержание восстановителей производится титрованием порции сильно разбавленной кислоты раствором перманганата калия. От первой капли 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  раствор должен приобрести розовую окраску.

**Определение мышьяка.** Проба на мышьяк производится по методу Гутцейта (стр. 506).

**Определение тяжелых металлов.** Проба на присутствие металлов III и IV аналитических групп и кальция производится обычными методами качественного анализа.

Проба на содержание свинца производится прибавлением к порции кислоты, разбавленной водой и охлажденной, 5-кратного объема спирта. Осадок сульфата свинца не должен выпадать даже после длительного стояния раствора.

**Очистка кислоты.** Для освобождения от примесей соляной и азотной кислот, а также от органических веществ достаточно нагреть серную кислоту в платиновой чашке до появления паров и предоставить парам выделяться в течение нескольких минут.

Для большей части аналитических операций очищенная таким образом серная кислота вполне пригодна. Необходимо лишь отдельным опытом убедиться в отсутствии в ней железа.

Для очистки от мышьяка кислоту кипятят с хлоридом натрия.

### Фосфорная кислота

Фосфорная кислота должна быть испытана на содержание в ней азотной кислоты. Проба производится с дифениламином.

### Плавиковая кислота

**Испытание на чистоту.** Определение сухого остатка. 10 г  $HF$  выпаривают во взвешенном платиновом тигле (чашке) до суха и прокалывают сухой остаток. Вес сухого остатка не должен превышать 0,0002 г. При большем содержании сухого остатка кислота должна быть подвергнута перегонке. При невозможности перегонки и не слишком большом остатке после выпаривания последний взвешивают и в результате анализа вводят соответствующую поправку. Однако остаток в 0,001 г на 10 мл кислоты должен считаться предельным для применения кислоты в точном анализе. Следует иметь в виду, что в ряде операций даже точного анализа такая чистота не требуется (например при определении закиси железа разложением навески серной и плавиковой кислотами).

Проба на окисляемость. При прибавлении к 10 г  $HF$  одной капли 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  окраска не должна исчезать в

течение 30 сек. При малой окисляемости можно применять кислоту, смеси которой окислены перманганатом калия.

**Очистка кислоты.** Техническая плавиковая кислота всегда содержит разнообразные примеси. Полезно предварительно произвести качественный анализ ее, так как в ряде случаев, в особенности при применении плавиковой кислоты с целью определения какого-либо редкого элемента, отсутствие этого элемента позволяет использовать техническую кислоту без очистки. Следует также учитывать возможность присутствия в плавиковой кислоте серной кислоты.

Очистка плавиковой кислоты осуществляется путем перегонки, для которой необходимо иметь платиновую или палладиевую реторту с шлемом и отводной трубкой, а желательно и платиновый приемник. В реторту вводят плавиковую кислоту так, чтобы она была заполнена не более чем на  $\frac{2}{3}$ . Прибавляют немного кристаллического перманганата калия и, закрыв реторту шлемом и подставив приемник, охлаждаемый проточной водой, начинают нагревание. Удобно пользоваться масляной баней и вести перегонку при  $130^\circ$ . Приемниками могут служить также эбонитовые или парафиновые сосуды, но надо следить за тем, чтобы они не нагревались.

### 3. ЩЕЛОЧИ

#### Едкие щелочи (KOH и NaOH)

**Испытание на чистоту.** Определение кремневой кислоты. Кремниевые соли всегда присутствуют в том или ином количестве в едких щелочах, а в особенности в их водных растворах, если они хранились или приготавливались в стеклянной посуде.

Определение кремневой кислоты производят колориметрическим методом. Для этого растворяют 1,0 г щелочи (или берут эквивалентный объем раствора) и прибавляют соляную кислоту с таким расчетом, чтобы избыточное ее содержание отвечало примерно 5 мл 1 н. раствора. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 2 мл 10% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , разбавляют водой до метки, хорошо перемешивают и колориметрируют.

Если определение производится визуальным методом, в качестве стандартного раствора можно пользоваться раствором дважды перекристаллизованного и высушенного хромагата калия, содержащего в литре 0,6 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и 2,5 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . 1 мл этого имитирующего раствора отвечает 0,1 мг  $\text{SiO}_2$ . Лучше производить определение фотоколориметрическим способом (подробнее см. в разделе «Карбонатные породы»).

**Определение алюминия.** Проба на алюминий производится с алюминоном (стр. 253).

**Определение тяжелых металлов.** Проба на содержание тяжелых металлов производится растворением 5 г едкой щелочи, нейтрализацией уксусной кислотой и насыщением раствора сероводородом. Через некоторое время кислоту нейтрализуют аммиаком и снова пропускают сероводород. Если в обоих случаях осадок (даже после стояния) не образуется, это указывает на отсутствие тяжелых металлов.

**Определение кальция.** Пробу на кальций производят в подготовленном слабоаммиачном растворе с помощью оксалата аммония.

**Определение сульфатов и хлоридов.** Пробы на сульфат- и хлор-ионы производят обычным путем после растворения порции щелочи и нейтрализации раствора соответственно соляной (для  $\text{SO}_4^{2-}$ ) или азотной (для  $\text{Cl}^-$ ) кислотой.

**Определение карбонатов.** 5 г KOH (NaOH) должны полностью раствориться в 25 мл 90% спирта, если щелочь не содержит карбонатов.

**Приготовление раствора щелочи, не содержащего карбонатов.** Растворяют при энергичном встряхивании в склянке (или цилиндре), закрытой резиновой пробкой, чистый едкий натр в равном по весу количестве воды. Раствору дают стоять до полного выпадения карбоната натрия, нерастворимого при высокой концентрации едкого натра, и определяют концентрацию полученного раствора, практически свободного от карбонатов.

Для получения 1 н. раствора NaOH обычно достаточно 80—85 г полученного раствора разбавить водой до 1 л.

Этот метод не может быть применен для получения свободного от карбонатов раствора едкого кали, так как карбонат калия в нем заметно растворим [14].

## Аммиак

**Испытание на чистоту. Определение карбонатов.** Технический раствор аммиака обычно содержит карбонат аммония, а иногда и органические соединения, сообщающие ему желтоватый оттенок.

Чистый раствор аммиака в воде должен быть совершенно бесцветным и при выпаривании в платиновой чашке не давать остатка. При нагревании раствора аммиака с равным объемом насыщенного раствора известковой воды не должна образоваться муть или она должна быть весьма незначительна.

**Определение хлоридов и сульфатов.** Раствор аммиака, нейтрализованный азотной кислотой, не должен давать мути с раствором нитрата серебра.

Раствор аммиака, нейтрализованный и подкисленный уксусной кислотой, не должен давать мути с хлоридом бария.

Определение пиридина. 25 мл раствора аммиака разбавляют равным объемом воды, прибавляют каплю раствора метилового оранжевого и осторожно вводят 25% раствор  $H_2SO_4$  до перемены окраски индикатора. Нагретый до 60—65° раствор сильно взбалтывают. Допускается лишь слабый запах пиридина.

Определение металлов. Сероводород и сульфид аммония не должны окрашивать раствор аммиака.

Определение кальция. Оксалат аммония не должен давать осадка.

Очистка аммиака. Очистка аммиака осуществляется путем перегонки. В дистилляционную колбу вводят технический раствор аммиака, раствор гидроксида кальция и нагревают. Газообразный аммиак пропускают через промывную склянку с небольшим количеством воды. Далее аммиак поступает в приемные склянки, наполненные свежепрокипяченной холодной водой и охлаждаемые проточной водой. Плотность полученного раствора измеряют ареометром и по таблицам находят отвечающую ей концентрацию раствора аммиака.

#### 4. ИНДИКАТОРЫ

В табл. 1 и 2 приведены данные о наиболее употребительных индикаторах [5].

ТАБЛИЦА 1

Кислотно-щелочные индикаторы

Индикатор	Растворитель	Концентрация, %	Интервал перехода окраски, pH	Цвет	
				в кислой среде	в щелочной среде
Тимоловый синий . . .	Вода	0,1	1,2—2,8	Красный	Желтый
Метилловый оранжевый . . . . .	То же	0,1	3,1—4,4	То же	То же
Бромфеноловый синий . . . . .	20% спирт	0,1	3,0—4,6	Желтый	Пурпурный
Метилловый красный	60% спирт	0,1—0,2	4,4—6,2	Красный	Желтый
Бромтимоловый синий . . . . .	20% спирт	0,05	6,0—7,6	Желтый	Синий
Лакмус . . . . .	Спирт	0,2	5,5—8,0	Красный	То же
Конго красный . . . . .	Вода	0,1	3,0—5,2	Фиолетовый	Красный
Феноловый красный	20% спирт	0,1	6,8—8,0	Желтый	То же
Тимоловый синий . . . . .	То же	0,1	8,0—9,6	То же	Синий
Фенолфталеин . . . . .	60% спирт	1 и 0,1	8,2—10,0	Бесцветный	Красный
Тимолфталеин . . . . .	90% спирт	0,1	9,3—10,5	То же	Синий
Ализариновый желтый . . . . .	Вода	0,1	10,1—12,0	Желтый	Фиолетовый

ТАБЛИЦА 2

## Окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	Растворитель	Концентрация, %	Потенциал нормальный при pH = 0	Цвет	
				окисленной формы	восстановленной формы
Метиленовый синий . . . . .	Вода	0,2	0,36	Зелено-синий	Бесцветный
Дифениламин (дифенилбензидин)	Концентрированная серная кислота	1	0,76	Фиолетовый	То же
Дифениламинсульфоловая кислота <sup>1</sup> . . . . .	Вода	0,2—0,5	0,85	Красно-фиолетовый	»
Фенилантрахиноновая кислота . . . . .	Раствор соды	0,2	1,08	Красный	»
Фенантролин (феррон) <sup>2</sup> . . . . .	То же	—	1,05 <sup>3</sup>	Бледно-голубой	Красный

<sup>1</sup> В продаже имеется в виде натриевой или бариевой соли.

В. С. Сыромяцкий [4] рекомендует следующий рецепт приготовления реактива: 0,8 г бариевой соли индикатора растворяют при нагревании в 200 мл воды, прибавляют 4 г  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и кипятят в течение 3 мин. Дают отстояться, фильтруют через платиный фильтр и разбавляют фильтрат водой до 1 л. Для титрования берут 2 мл.

<sup>2</sup> Для приготовления 100 мл раствора отсчитывают 0,695 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и растворяют в воде, прибавившей до метки. В этом растворе (0,025 н. по  $\text{FeSO}_4$ ) растворяют 1,575 г фенантролина. Употребляют 1 мл раствора индикатора на объем 300 мл.

<sup>3</sup> Резкий переход окраски при  $E = 1,11$  в.

## 5. РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

### Карбонат кальция, не содержащий щелочных металлов

Карбонат кальция, подлежащий очистке, растворяют в разбавленной соляной кислоте таким образом, чтобы небольшой его избыток оставался неразложившимся. Полученный раствор около часа кипятят для удаления углекислого газа, после чего нейтрализуют аммиаком до слабого запаха. Выпавший осадок гидратов окиси железа, алюминия и других металлов после отстаивания отфильтровывают. Аммиачный фильтрат нагревают до 60—70° и прибавляют к нему насыщенный раствор карбоната аммония. По отстаивании порцию раствора снова нагревают до 60—70°, пробуют на полную осаждения и, в случае необходимости, доосаждают новой порцией карбоната аммония.

Осадки промывают декантацией горячей водой (до 10 раз), фильтруют через воронку Бюхнера, отсасывая досуха, и промывают кипящей водой до отрицательной реакции на хлор-ион.

Полученный продукт должен быть испытан на отсутствие щелочных металлов. Для этого навеску его (4 г) растворяют в соляной кислоте, осаждают аммиаком и карбонатом аммония и, отфильтровав осадок, ведут определение щелочных металлов в растворе по методу, описанному на стр. 104. Если реактив окажется недостаточно чистым, его растворяют в соляной кислоте и повторяют осаждение, как описано выше.

#### **Хлорид аммония, не содержащий щелочных металлов**

Продажный твердый хлорид аммония нагревают в небольшой фарфоровой чашке, на которую поставлен стакан с холодной водой, закрывающий всю чашку. Корочка возгоняющегося хлорида аммония время от времени снимается шпателем. Чистый хлорид аммония при нагревании в платиновой чашке не должен оставлять заметного остатка.

#### **Карбонат аммония, не содержащий щелочных металлов**

Слабоперегретый концентрированный раствор аммиака, не содержащий пиридина, насыщают из бомбы или аппарата Киппа на холоду углекислым газом до выпадения кристаллической соли. Насыщение ведется в бутылках или открытых сосудах. К полученному раствору бикарбоната прибавляют равный объем концентрированного раствора аммиака для получения средней соли. Проверка на чистоту — выпариванием и возгонкой.

#### **Спиртово-аммиачный раствор карбоната аммония**

Смесь 180 мл концентрированного раствора аммиака, 800 мл воды и 900 мл этилового спирта насыщают твердым чистым карбонатом аммония. Через несколько часов отфильтровывают избыток соли и возможные примеси. Реактив осаждает щелочно-земельные металлы и магний из их растворов.

#### **Кобальтинитрит натрия**

К раствору 30 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 60 мл воды прибавляют раствор 50 г  $\text{NaNO}_2$  в 100 мл воды. К полученной смеси добавляют 10 мл ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и через сутки отфильтровывают выпавший осадок. Реактив следует хранить в темном месте.

#### **Цинк-уранилацетат**

Для приготовления осаждающего реактива растворяют при нагревании 10 г ацетата уранила и 6 г  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 49 г воды, прибавляют раствор 30 г  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$  и 3 г 30%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в 32 г воды, тщательно перемешивают и оставляют стоять в темном месте.

На другой день реактив отфильтровывают от выпавшего осадка тройной соли (она образуется за счет загрязнения исходных веществ натрием).

Для приготовления промывного раствора 0,5 г тройной соли взбалтывают с 500 мл 95% спирта. Необходимое для промывания количество реактива отфильтровывают через плотный фильтр перед началом работы.

### Реактивы для определения рубидия и цезия

Треххлористая сурьма. К колбе Вюрца присоединяют изогнутую трубку типа аллонжа (диаметр верхнего отверстия ~ 15 мм, нижнего ~ 8 мм). Трубку неплотно набивают кусочками сурьмы и закрывают пробкой. Прибор устанавливают так, чтобы трубка была несколько наклонена по отношению к колбе. После того как прибор собран, через трубку пропускают струю сухого хлора.

Сначала некоторое количество хлора, содержащего воздух, выходит из колбы. Следующие порции хлора полностью поглощаются, и образующаяся треххлористая сурьма стекает в колбу. По окончании реакции нагревают содержимое колбы с кусочками сурьмы, а затем (для восстановления последних остатков пятихлористой сурьмы) — с порошком металлической сурьмы. Далее содержимое колбы перегоняют (треххлористая сурьма перегоняется при температуре, близкой к 200°). Отогнанную треххлористую сурьму собирают в сухую колбу, а затем готовят из нее 30—40% раствор в уксусной кислоте.

Четыреххлористое олово. Через насыщенный водный раствор двухлористого олова, содержащий избыток твердой соли, пропускают газообразный хлор до почти полного растворения осадка. Если остается осадок, его отфильтровывают. Получается насыщенный раствор четыреххлористого олова.

### Приготовление и регенерация раствора дипикриламиата магния<sup>1</sup>

Приготовление реактива. Приготовление раствора дипикриламиата магния складывается из следующих операций: 1) растворение исходного дифениламина; 2) нитрация дифениламина; 3) отделение сырого дипикриламина; 4) получение дипикриламиата натрия (очистка первая); 5) получение дипикриламиата калия (очистка вторая); 6) получение чистого дипикриламина; 7) получение раствора дипикриламиата магния.

Растворение дифениламина. 50 г дифениламина помещают в колбу емкостью 2 л и растворяют при взбалтывании в 1 л конц.  $H_2SO_4$ . Растворение идет быстро и сопровождается слабым разогреванием и посинением содержимого колбы.

Нитрация дифениламина. В фарфоровый стакан емкостью 2 л (проведение нитрации в стеклянной посуде опасно), снабженный стеклянной

<sup>1</sup> Составлено М. Н. Соколовой.

мешалкой, помещают 333 мл дымящей  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,5). стакан ставят в водяную ванну для охлаждения проточной водой или водой со льдом (рис 1)

Из делительной воронки приливают по каплям в азотную кислоту сернокислый раствор дифениламина. Немедленно появляется характерная интенсивная синяя окраска и происходит повышение температуры, которую надо поддерживать ниже  $40^\circ$  а еще лучше ниже  $30^\circ$ .

После окончания приливания сернокислого раствора дифениламина образовавшуюся в стакане густую непрозрачную смесь нагревают на водяной бане до  $80-85^\circ$ . При этом начинается реакция, сопровождаемая саморазогреванием, бурным выделением нитрозных газов и пены. Когда температура поднимается до  $80-85^\circ$ , нагрев прекращают, а в случае снижения температуры снова включают. Общая продолжительность нитрации при  $80-85^\circ$  составляет 4-5 час.

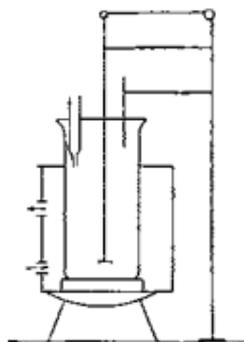


Рис. 1. Схема прибора для нитрации

**Примечание.** Приливание раствора сернокислого дифениламина ( $t < 40^\circ$ ) и нитрация ( $80-85^\circ$ ) производится в одной и той же установке при непрерывной работе мешалки. При переходе к нитрации холодной водой из ванны удаляется, и ванна заливается горячей водой ( $\sim 30^\circ$ ). Окончательный нагрев смеси до  $80-85^\circ$  осуществляется путем включения вилки.

**Отделение сырого динитридамина.** После прекращения выделения окислов азота смесь охлаждают и осторожно вливают небольшими порциями (при помешивании) в 4-6-кратное количество холодной сырой воды.

Осадок промывают 4-5 раз сырой водой (удаляя промывные воды декантацией) до исчезновения запаха окислов азота. После этого осадок переносят на воронку Бюхнера и промывают сырой водой до практически нейтральной реакции.

**Примечание.** Реакцию нитрации дифениламина проводят в один день. В этот же день охлажденную смесь охлаждают небольшими порциями в ванну (вливать можно и в большие колбы, но не в бутылки) и оставляют на ночь. На следующий день сырой сливают отстаивающуюся жидкость и начинают промывку осадка.

**Получение динитридамина натрия (очистка первая).** Полученный влажный динитридамина переносит в колбу емкостью 2 л, приливают 18 г  $\text{MgSO}_4$ , 0,5 л воды и нагревают на кипящей водяной бане в течение 30-40 мин до исчезновения пены над раствором. Исчезновение пены указывает на прекращение выделения углекислого газа.

Полученный бурый раствор динитридамина натрия отфильтровывают через воронку Бюхнера. Фильтрат переносят в 2-литровую коническую колбу. Колбу с осадком и осадок на фильтре промывают примерно 100 мл горячей воды и этот фильтрат переносят в ту же коническую колбу.

К раствору в колбе приливают небольшими порциями, при энергичном взбалтывании, 350 мл насыщенного раствора хлорида натрия. После приливания хлорида натрия энергичное взбалтывание продолжают еще 3-5 мин., а затем фильтруют через воронку Бюхнера (колбу продолжают взбалтывать пока не пересушит все на воронку). Далее проверяют полную осаждения приливая к фильтрату насыщенный раствор хлорида натрия. Фильтруют и с помощью стеклянной палочки собирают все кристаллы со стенок конической колбы (и колбы Бюхнера, если в ней образовались кристаллы) на воронку. Осадок промывают 2-3 раза 10% раствором  $\text{NaCl}$ .

**Получение динитридамина калия (очистка вторая).** Осадок вместе с фильтром переносят в бутылку с холодной водой, где он растворяется при помешивании. Раствор отстаивается от твердых примесей и очищается фильтрованием. К фильтрату приливают насыщенный раствор хлорида

калия, в результате чего выпадает кристаллический осадок дигидрикремната калия, который отделяют на воронке Бюхнера и промывают 2—3 раза 10% раствором KCl.

Получение чистого дигидрикремнина. Полученный осадок дигидрикремната калия по частям растворяют в горячей воде (90—100°) и сливают раствор в воду, подкисленную серной кислотой, для осаждения чистого дигидрикремнина. Осаждение производится при взбалтывании. Полученный осадок промывают несколько раз декантацией, а затем переносят на воронку Бюхнера и промывают водой.

Получение раствора дигидрикремната магния. Осадок дигидрикремнина переносят в 2-литровую колбу, прибавляют 20 г  $MgCO_3$  и 500 мл воды. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 40—60 мин. до исчезновения пены. Дают отстояться 4—6 час. и сливают жидкость через воронку Бюхнера. Осадок на фильтре промывают примерно 100 мл горячей воды, собирая этот фильтрат отдельно.

Полученный раствор дигидрикремната магния надо разбавить водой до 0,2 н. (9% раствор). Концентрацию можно проверить весовым путем, выпаривая 4—5 мл раствора в маленькой фарфоровой чашке на водяной бане и высушивая в термостате при 100—105° (до почти постоянного веса, так как раствор готовит приблизительно нужной концентрации). Можно проверить концентрацию также и объемным путем, для чего 5 мл раствора разбавляют водой до 20 мл и титруют 0,1 н. HCl до исчезновения бурно-оранжевой окраски раствора над осадком.

9% раствор дигидрикремната магния может храниться длительное время. Перед употреблением рекомендуется реактив отфильтровать.

Из 30 г дифениламина получают примерно 800 мл 9% раствора дигидрикремната магния.

Регенерация дигидрикремнина из остатков. Все остатки удобно собирать в 5-литровую бутылку, содержащую 500 мл сырой воды, подкисленной 75 мл  $H_2SO_4$  (1:1). Фильтраты и промывные воды после осаждения калия сливают прямо в бутылку. Осадки дигидрикремната калия предварительно растворяют в горячей воде.

Выделенный дигидрикремнин промывают несколько раз декантацией, затем отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают дистиллированной водой и переводят в раствор кипячением с карбонатом магния, как указано выше.

Примечание. Работать с дигидрикремнином надо осторожно, желательно в резиновых перчатках. Дигидрикремнин и его соли — ядовитые вещества, действующие на кожу и слизистую оболочку. Обладают сильно красящими свойствами. Дигидрикремниат натрия известен под названием «аурандия» (интенсивный краситель).

Дигидрикремнин и его соли принадлежат к числу бризантных взрывчатых веществ, способных в сухом состоянии детонировать от удара, трения или искры, а также от нагревания (180° и выше). Поэтому хранения сухих препаратов дигидрикремнина надо избегать или хранить их в изолированном месте.

## В. РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА

Молибдат аммония. Для получения кислого раствора 80 г  $(NH_4)_2MoO_4$  растворяют в 640 мл воды и 160 мл 20% раствора  $NH_4OH$ . После растворения профильтрованный раствор вливают тонкой струей (в несколько приемов и при помешивании) в хорошо охлажденную смесь из 960 мл  $HNO_3$  (уд. вес 1,2) и 240 мл воды. Раствор хранят в склянке, покрытой опрокинутым стаканом. В плотно закупоренной склянке постепенно выделяется желтый осадок молибденовой кислоты состава  $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ .

Нейтральный раствор: 30 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  растворяют в 1 л воды. Магнезиальная смесь (аммиачный раствор). 55 г  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 105 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в 650 мл воды и разбавляют 20% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до 1 л.

Магнезиальная смесь (кислый раствор). Вместо аммиака раствор хлорида магния и хлорида аммония разбавляют водой, подкисленной соляной кислотой.

## 7. ПРОЧИЕ РЕАКТИВЫ

### Бифторид калия

К определенному количеству плавиковой кислоты прибавляют рассчитанное для полной нейтрализации количество едкого кали или поташа. К полученному раствору фторида калия прибавляют столько же плавиковой кислоты, сколько было взято для нейтрализации, и выпаривают досуха в платиновой чашке. Препарат рекомендуется сохранять в парафинированных или эбонитовых банках.

### Бисульфат калия

Смешивают в платиновой или фарфоровой чашке 87 вес. ч.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с 49 вес. ч. конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Умеренно нагревают до тех пор, пока масса не делается прозрачной. Переливают ее для быстрого охлаждения в другую чашку (платиновую или фарфоровую), погруженную в холодную воду. Затем, когда масса совершенно затвердеет, разбивают ее на куски.

Препарат плавится при  $200^\circ$ . Выше этой температуры препарат теряет воду, переходя в пиросульфат калия, а выше  $600^\circ$  переходит в среднюю соль. Раствор бисульфата калия имеет кислую реакцию.

### Абсолютный спирт

В колбе с присоединенным к ней обратным холодильником кипятят на водяной бане продажный 96° спирт с кусками негашеной извести, причем спирт не должен покрывать всех кусков извести. Кипячение производится в течение нескольких часов. Для определения конца реакции рекомендуется прибавлять немного обезвоженного едкого барита, который, растворяясь в безводном спирте, даст желтую окраску (алкоголят бария). Убедившись в полном обезвоживании спирта, его отгоняют.

Для удаления последних следов воды, в чем при обычных аналитических работах нет особой необходимости, применяют повторную перегонку над металлическим кальцием. Для этого спирт сливают в тщательно просушенную колбу и прибавляют в нее несколько тонких стружек металлического кальция. Колбу закрывают корко-

вой пробкой, внимательно следя за тем, чтобы она не пропускала паров спирта. В пробку вставляют открытую хлоркальциевую трубку, наполненную хлоридом кальция. После прекращения выделения водорода спирт отгоняют от кальция из той же колбы. Отгонку ведут с шариковым дефлегматором через сухой холодильник.

Абсолютный спирт рекомендуется сохранять над металлическим кальцием.

### Приготовление карбоната кальция для определения агрессивной угольной кислоты

Приготавливают 1 н. раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (53 г х. ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л) и 1 н. раствор  $\text{CaCl}_2$  (111 г х. ч.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л). Растворы фильтруют, а затем приливают при помешивании 9 объемов раствора карбоната натрия к 10 объемам раствора хлорида кальция. Перемешивание осуществляют путем вращения склянки с раствором хлорида кальция. После приливания всего раствора карбоната натрия перемешивание продолжают еще около 1 мин.

Смесь выдерживают при температуре  $25^\circ$  около трех суток, после чего сифоном сливают раствор, а осадок переносят на воронку для фильтрования под разрежением и промывают дистиллированной водой комнатной температуры до отрицательной реакции на хлорид в промывных водах. Промытый осадок сушат при  $105-110^\circ$ .

### Приготовление смеси пальмитиновой и стеариновой кислот из говяжьего жира

При отсутствии пальмитиновой или стеариновой кислоты их можно приготовить из говяжьего жира следующим образом.

100 г перетопленного жира расплавляют, приливают 100 мл 1 н. раствора  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  и кипятят при постоянном помешивании 2,5 часа. Когда масса загустеет, прибавляют немного дистиллированной воды. В конце омыления проверяют наличие избытка щелочного натрия по фенолфталеину. После омыления к массе прибавляют немного дистиллированной воды и 20% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кислотной реакции по метиловому оранжевому. Осадок промывают декантацией дистиллированной водой и отфильтровывают на воронке Бюхнера. Полученную массу жирных кислот переносят в колбу, заливают 75% спиртом из расчета 10 мл на 1 г массы, встряхивают в течение 15 мин. и снова фильтруют через воронку Бюхнера. Осадок на фильтре несколько раз промывают 75% спиртом.

В дальнейшем поступают так же, как при приготовлении пальмитата или стеарата из пальмитиновой или стеариновой кислоты (стр. 949).

Синтез  $\beta$ -нафтохинолина [6]<sup>1</sup>

В круглодонной колбе емкостью 500 мл, снабженной обратным холодильником (лучше шариковым), смешивают 25 г мышьяковой кислоты с 25 г  $\beta$ -нафтиламина. Смесь обливают 54 г глицерина и перемешивают до получения однородной вязкой массы. Затем прибавляют 25 мл конц.  $H_2SO_4$  и нагревают с обратным холодильником до начала реакции. В случае если реакция протекает очень энергично; рекомендуется прекратить нагревание, пока не закончится бурное кипение. После этого следует дать смеси умеренно кипеть при слабом нагревании еще 3 часа. Чаще всего, однако, реакция без непрерывного нагревания не идет. В качестве источника нагрева удобнее всего пользоваться электрической плиткой с открытой спиралью, обогревая колбу током горячего воздуха с таким расчетом, чтобы реакционная масса все время непрерывно и слабо кипела.

После конца реакции смесь охлаждают, осторожно разбавляют 5—6 л холодной воды и оставляют стоять на несколько часов (лучше всего на ночь).

Отстоявшийся раствор сернистой соли  $\beta$ -нафтохинолина, окрашенный в грязно-зеленый (грязно-желтый) цвет, отфильтровывают от остатка, состоящего главным образом из продуктов осмоления и непрореагировавших компонентов. Остаток выбрасывают.

Фильтрат, практически содержащий весь полученный  $\beta$ -нафтохинолин в виде его сернистой соли, при сильном перемешивании осторожно обрабатывают избытком концентрированного раствора едкого натра до явно щелочной реакции по лакмусу.

$\beta$ -Нафтохинолин выделяется в виде свободного основания, обладающего сильным специфическим запахом дешевого туалетного мыла. Обычно он образует эмульсию, осаждающуюся в виде желтого масла, которое быстро застывает. При низкой температуре в помещении  $\beta$ -нафтохинолин оседает в твердом виде. Свободное основание отфильтровывают на воронке Бюхнера и растворяют в небольшом избытке разбавленной соляной кислоты (1:2).

Слабосолянокислый раствор несколько раз кипятят с животным углем, уменьшают объем раствора выпариванием и подвергают кристаллизации. Полученный сырой продукт 2—3 раза перекристаллизуют из воды, а затем еще по крайней мере 1 раз — из спирта. Последняя операция имеет целью освобождение от адсорбированных неорганических соединений, преимущественно от хлорида натрия.

Чистота продукта проверяется по температуре плавления ( $93^\circ$ ), а также сжиганием навески вещества. Остаток, не превышающий 0,03% от взятой навески, практически не мешает применению полученного продукта в качестве аналитического реактива.

Чистый солянокислый  $\beta$ -нафтохинолин имеет вид бледножелтых игольчатых кристалликов.

Л. М. Кульберг [4] описывает способ получения  $\beta$ -нафтохинолина методом Скрауза в его первоначальном варианте. В качестве окисляющего реагента вместо мышьяковой кислоты применяют нитробензол.

Р. Б. Голубцова [2] предлагает для получения  $\beta$ -нафтохинолина способ Г. Михайлова, являющийся новым вариантом метода Скрауза. Он основан на замене нитробензола или мышьяковой кислоты метанитробензолсульфатом железа.

Регенерация цинхонина и  $\beta$ -нафтохинолина<sup>1</sup>

Для извлечения цинхонина и  $\beta$ -нафтохинолина из фильтратов после осаждения вольфрама можно рекомендовать следующий способ.

<sup>1</sup> Составлено Б. А. Платуновым.

Фильтраты, содержащие избыточные количества  $\beta$ -нафтохинолина или цинхонина, обрабатывают аммиаком до умеренного, но заметного и исчезающего запаха. Образующийся при этом осадок свободного основания после отстояния отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой, переносят в стакан и растворяют в небольшом избытке разбавленной соляной кислоты (1:3).

Переосаждение повторяют два раза. После третьего растворения в разбавленной соляной кислоте (1:3) объем раствора уменьшают выпариванием и солянокислый цинхонин или  $\beta$ -нафтохинолин кристаллизуют, как описано выше.

В случае если цинхонин или  $\beta$ -нафтохинолин сильно загрязнен продуктами осмоления, перед кристаллизацией раствор следует прокипятить с животным углем. Для очистки цинхонина или  $\beta$ -нафтохинолина от примесей неорганических соединений солянокислые соли органических оснований необходимо по крайней мере 1 раз перекристаллизовать из этилового спирта.

Способ регенерации цинхониновых остатков, предложенный В. И. Лисицыным [1], с нашей точки зрения, является ненадежным в смысле получения достаточно чистых препаратов.

### Очистка ртути

Если ртуть применяется для электролиза с ртутным катодом, достаточная очистка часто достигается взбалтыванием ее с разбавленной соляной кислотой в делительной воронке. Большой чистоты можно достигнуть, если после взбалтывания с кислотой и промывания водой перенести ртуть в капельную воронку, конец которой сильно оттянут.

Ртуть пускают тонкой струей в цилиндр, в который налита разбавленная азотная кислота, содержащая немного нитрата закиси ртути. Ртуть пропускают 2—3 раза через кислоту, затем таким же образом через чистую воду.

Для полной очистки ртути перегоняют под уменьшенным давлением.

В 1953 г. Д. П. Щербов и И. И. Сагалович [9] предложили простой и скорый метод электролитической очистки ртути для полярографических определений путем анодного растворения примесей. Качество очищенной этим способом ртути не уступает ртути, перегнанной в вакууме. Этот метод с успехом применяется в лаборатории ВСЕГЕИ.

Схема установки для очистки ртути изображена на рис. 2.

Ртуть предварительно освобождают от механических загрязнений, пропуская ее через бумажный фильтр, в котором толстой иглой проколото несколько отверстий.

Около 70—80 мл профильтрованной ртути помещают в стакан 6, наливают достаточное количество 2 н. раствора  $H_2SO_4$ , включают

мешалку и электроплитку и нагревают до  $60-70^\circ$ . Затем включают источник постоянного тока *1* и ведут электролиз (анодное растворение загрязнений ртути) при плотности тока около  $0,25-0,50$  а/см<sup>2</sup>.

В ходе электролиза периодически контролируют потенциал ртутного электрода. Для этого опускают электродлитический ключ *12* до

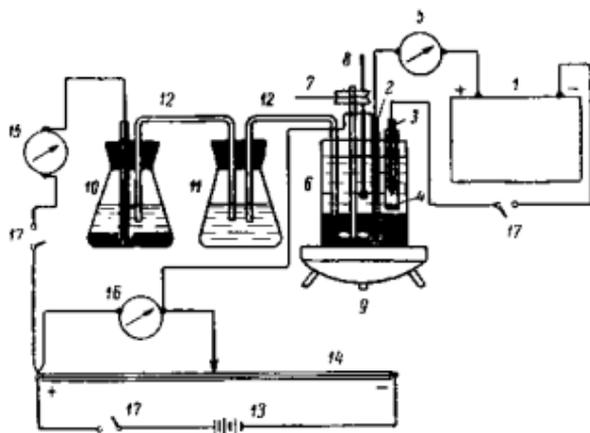


Рис. 2. Схема установки для очистки ртути:

*1* — источник тока (селеновый выпрямитель или аккумулятор на 6—12 в; *2* — платиновый анод; *3* — платиновый катод; *4* — предохранительная трубка с пористым дном, защищающая катод от попадания на него ртути; *5* — измеритель на 1—3 а; *6* — стеклянный стакан (жесткостоящий) емкостью 400—500 мл; *7* — стеклянная мешалка, вращаемая электромотором; *8* — термометр; *9* — электромотор со слабым напряжением и асбестовой сеткой; *10* — вспомогательный ртутно-сульфатный полуэлемент с 1 н. раствором  $H_2SO_4$ ; *11* — промежуточный сосуд с 1 н. раствором  $H_2SO_4$ ; *12* — электродлитический ключ; *13* — источник тока (аккумулятор или сухая батарея на 3—4 в; *14* — реохорд; *15* — гальванометр чувствительностью  $10^{-6}$  а; *16* — вольтметр на 3 в; *17* — выключатели.

уровня ртути, включают источник тока *13* и передвижением контакта реохорда *14* добиваются нулевого показания при включении гальванометра *15*. При этом вольтметр *16* показывает разность потенциалов между ртутным анодом и вспомогательным электродом.

Пока ртуть содержит значительное количество примесей, ее потенциал сохраняет более или менее постоянное значение, заметно отличающееся от потенциала вспомогательного электрода. По мере очистки ртути разность потенциалов постепенно уменьшается. При быстром изменении разности потенциалов контроль ведут непрерывно. После падения разности потенциалов до нуля электролиз можно считать законченным. Для освобождения ртути от последних следов примесей перемешивание и нагревание продолжают (в отсутствие тока) еще в течение 10—15 мин. Если по истечении этого срока разность потенциалов между ртутным анодом и ртутно-сульфатным полуэлементом сохраняется равной нулю, очистку считают законченной. В противном случае электролиз продолжают.

Если после растворения всех примесей электролиз не прекращается, начинается анодное растворение ртути и в растворе появляется мутное «облако» коллоидных окислов ртути. Это помутнение можно использовать вместо контроля анодного потенциала и качестве индикатора окончания очистки (допуская при этом некоторую потерю металлической ртути). В этом случае установку можно упростить. При таком упрощении за ходом электролиза необходимо непрерывно наблюдать и отключать источник тока  $I$  при первых признаках помутнения раствора. Обычно 1 кг (70—80 мл) ртути, загрязненной в процессе полярографирования, очищается в течение 30—40 мин. Если ртуть была сильно загрязнена, продолжительность электролиза соответственно возрастает до 50—60 мин.

По окончании электролиза ртуть промывают 2—3 раза дистиллированной водой в делительной воронке, после чего фильтруют через фильтр из плотной бумаги, в котором тонкой иглой проколото несколько отверстий. Во время фильтрования поверхность ртути, налитой в воронку, высушивают с помощью фильтровальной бумаги.

Степень очистки ртути посредством анодного растворения загрязнений может быть проверена путем растворения навески ртути в азотной кислоте, упаривания с серной кислотой и взвешивания остатка после прокалывания сульфатов.

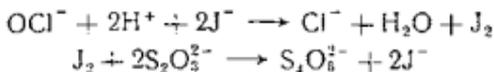
### Приготовление раствора гипохлорита калия

Для большей устойчивости раствор гипохлорита калия готовится щелочным с концентрацией свободной щелочи 0,1 н. Раствор приготавливают пропуская газобразного хлора через 10% раствор КОН при постоянном охлаждении. Необходимо следить за тем, чтобы температура раствора во все время пропускания хлора была около 0°. При отсутствии баллона с жидким хлором можно пользоваться одним из лабораторных способов получения хлора. Приготовление 200 мл раствора гипохлорита калия занимает около часа.

Для определения содержания свободной щелочи в растворе гипохлорита калия применяют следующий способ. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 50 мл 0,1 н. раствора  $H_2SO_4$  и прибавляют 1 г КJ. После растворения иодида калия приливают точно отмеренные (специально прокалброванной пипеткой) 2 мл раствора  $KOCl$ . Колбу плотно закрывают, содержимое хорошо перемешивают и оттитровывают под 0,1 н. раствором  $Na_2S_2O_3$ , прибавляя под конец титрования крахмал. Затем к бесцветному раствору прибавляют несколько капель метилового оранжевого и титруют избыток кислоты 0,1 н. раствором КОН.

Концентрация свободной щелочи в растворе гипохлорита калия и его нормальность (по гипохлориту) рассчитываются следующим

образом. Кислота расходуется на выделение иода гипохлоритом калия в эквивалентном количестве



Поэтому число миллилитров 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , пошедшего на титрование выделившегося иода, отвечает объему кислоты, израсходованной на выделение иода, конечно, при условии точной децинормальности обоих растворов. В противном случае нужно установить соотношение между растворами кислоты и тиосульфата натрия или же привести их к объему точно 0,1 н. растворов.

Кислота, не израсходованная на нейтрализацию избытка щелочи и выделение иода гипохлоритом калия, оттитровывается 0,1 н. раствором щелочи.

Обозначим количество миллилитров раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование выделившегося иода, через  $A$ , а количество миллилитров раствора щелочи, пошедшего на обратное титрование избытка кислоты, — через  $B$  (оба раствора приведены к точно 0,1 н.). Тогда количество кислоты  $C$ , пошедшее на нейтрализацию свободной щелочи в 2 мл гипохлорита калия, составит

$$C = 50 - (A + B)$$

Отсюда определяем нормальность свободной щелочи раствора гипохлорита калия

$$N_1 = \frac{C \cdot 1}{2} = \frac{50 - (A + B)}{20}$$

Эта нормальность должна быть не меньше 0,098 н. и не больше 0,102 н. В этих условиях гипохлорит калия устойчив.

Нормальность раствора гипохлорита калия (по гипохлориту)

$$N = \frac{A}{20}$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И. П., Лисицын В. И. Определение вольфрама химическим путем в полевых и лабораторных условиях. Госгеолыздат, 1943.
2. Голубцова Р. Б. Ж. *анал. хим.*, III, 118 (1948).
3. Карякин Ю. В., Ангелов И. П. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.
4. Кульберг Л. М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа. Госхимиздат, 1947.
5. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. Госхимиздат, 1947.
6. Платунов Б. А., Кириллова Н. М. Ученые записки ЛГУ, 54, 169 (1940).
7. Справочник химика Т. II. Госхимиздат, 1951.
8. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1950.
9. Щербов Д. П., Сагалович И. И. Бюллетень ВИМС, № 1, 19 (1953).

# АНАЛИЗ ПЕРУДНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Ниже рассматриваются методы анализа обширной группы нерудных ископаемых (силикаты, карбонатные породы, хлориды, сульфаты, фосфаты, фториды, бораты).

Раздел «Сера» включает методы определения различных форм серы как в нерудных, так и в рудных породах, а также определения содержания самородной серы.

## СИЛИКАТЫ

### 1. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Громадное большинство кристаллических силикатных пород имеет более или менее сложный минералогический состав; породы, состоящие в основном из одного минерала (мономинеральные породы), относительно редки.

Разнообразие минералов-силикатов велико, их число превышает 500 видов, распространенных в различной степени. Сложность минералогического состава и обилие видов минералов, слагающих силикатные породы, обуславливают широкие колебания их химического состава.

Средний состав силикатных пород вычислен из многочисленных анализов специально собранных проб, взятых с учетом распространенности пород; ниже приводятся полученные данные (в %):

$\text{SiO}_2$ . . . . .	59,83	$\text{MnO}$ . . . . .	0,10	$\text{CO}_2$ . . . . .	0,49
$\text{TiO}_2$ . . . . .	0,79	$\text{NiO}$ . . . . .	0,026	$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	0,29
$\text{ZrO}_2$ . . . . .	0,023	$\text{MgO}$ . . . . .	3,74	$\text{Cl}$ . . . . .	0,063
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	15,02	$\text{CaO}$ . . . . .	4,783	$\text{F}$ . . . . .	0,10
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,048	$\text{BaO}$ . . . . .	0,10	$\text{S}$ . . . . .	0,10
$(\text{Ce}, \text{Y})_2\text{O}_3$ . . . . .	0,02	$\text{SrO}$ . . . . .	0,043	$\text{H}_2\text{O}^+$ . . . . .	1,42
$\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	0,026	$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	3,37	$\text{H}_2\text{O}^-$ . . . . .	0,18
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	2,62	$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	3,05		
$\text{FeO}$ . . . . .	3,43	$\text{Li}_2\text{O}$ . . . . .	0,011		

По содержанию кремнезема полиминеральные изверженные силикатные породы могут быть разделены на пять групп.

1. *Ультракислые*, сильно пересыщенные кремневой кислотой, содержащие избыток кремнезема в виде кварца или в аморфной форме. Коэффициент

кислотности<sup>1</sup> для этих пород больше 4—5, а содержание кремнезема превышает 78%. К этой группе относятся аллитовые граниты, кварцевые кератофиры, грейзены, кварцолиты и другие породы.

2. *Кислые породы*, в меньшей степени пересыщенные кремнеземом, содержащие 65—78% SiO<sub>2</sub>. Сюда относятся граниты и гранититы, диориты, кварцевые порфиры, диориты-дациты, дациты, граносиениты.

3. *Средние породы*, в которых весь кремнезем связан и представлен силикатами с предельным содержанием SiO<sub>2</sub> 55—65%. Сюда относятся сиениты, андезиты, порфиры, порфириты, трахиты, кварцевые диориты, андезиты-дациты.

4. *Основные породы*, содержащие не насыщенные кремневой кислотой силикатные минералы с 38—55% SiO<sub>2</sub>. Сюда относятся: пироксениты, габбронориты, базальты, диабазы, нефелиновые габбро, габбро-сиениты, диориты, трахититы, нефелиновые сиениты.

5. *Ультраосновные силикаты*, сильно недосыщенные кремневой кислотой, содержание кремнезема менее 38—40%. К этой группе принадлежат перидотиты, рудные габбро и пироксениты, нефелиновые базальты, мончикит, урит и другие породы. Коэффициент кислотности их меньше 1,30.

С точки зрения содержания других входящих в состав породы окислов эти группы могут быть в самых общих чертах охарактеризованы следующим образом. Ультракислые и кислые породы обычно бедны щелочноземельными металлами и вообще двухвалентными окислами, содержат 10—16% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 7—8% окислов щелочных металлов. Содержание двуокиси титана невысоко, а хром, никель, марганец обычно отсутствуют. Средние породы содержат в большинстве случаев высокий процент окислов алюминия и щелочных металлов, но часто также и значительное количество щелочноземельных металлов. Для основных и ультраосновных пород характерны высокое содержание окислов типа RO, пониженное (часто доходящее до нуля) содержание щелочных металлов и алюминия, наличие никеля, хрома и закисного железа. Ванадий приурочен в большей части к более бедным кремнеземом силикатам, а барий и стронций — к породам, богатым полевшпатовыми минералами. Литий чаще обнаруживается в породах с повышенным содержанием натрия.

В верхних слоях земной коры и на земной поверхности силикатные минералы изверженных пород разрушаются под воздействием механических и химических агентов. В результате получаются отложения вторичных, так называемых *осадочных пород*.

Наиболее стойкий из породообразующих минералов — кварц. В результате разрушения остальных компонентов породы он образует рыхлые скопления (*пески*) или сцементированные различными веществами *песчаники*.

Из силикатных пород осадочного происхождения наибольшее распространение имеют *глинистые* породы, являющиеся продуктом разрушения алюмосиликатов. Они представляют очень тонкодисперсные образования весьма разнообразного состава. Характерным является присутствие гидратированных алюмосиликатов (каолинит, аллофан), нередко — вместе с тончайшими частицами кварца и других остатков изверженных пород, а также с гидроокислами железа. Содержание магния обычно невелико; кальций часто присутствует

<sup>1</sup> Коэффициентом кислотности называют отношение числа атомов кислорода кремнезема к числу атомов кислорода всех других элементов. Так, если вычисленная из анализа формула  $(R_2O \cdot mRO \cdot nR_2O_3 \cdot gSiO_2)$ , то коэффициент кислотности равен  $\frac{2g}{1 + m + 3n}$ .

в больших количествах в виде карбонатов (мергеля). Для многих глин типично повышенное содержание двуокиси титана, достигающее до 1% и более.

## II. ЗАДАЧИ СИЛИКАТНОГО АНАЛИЗА И ЕГО ОБЪЕМ

Перед передачей породы на химический анализ желателен предварительный просмотр шлифа под микроскопом и спектральный анализ. Такое исследование часто позволяет упростить анализ, ограничив его определением лишь отдельных компонентов и, исходя из ориентировочного содержания их, правильно выбрать метод анализа и величину навесок. Это дает возможность также установить объем анализа, так как понятие полного анализа условно. Состав силикатной породы обычно выражают суммой окислов составляющих его элементов. В измеримых количествах в силикатах содержатся:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , S,  $\text{SO}_3$ , C,  $\text{CO}_2$ , F, Cl, N,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ , TR (Terrae raras — редкие земли),  $\text{SnO}_2$ ,  $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ , Pb, Mo, W.

Жирным шрифтом отмечены окислы тех элементов, которые практически присутствуют в том или ином количестве во всяком силикате. Иное соотношение элементов могут иметь породы, основу которых составляют силикаты цветных и редких элементов; их анализ рассматривается в соответствующих разделах.

Обычный, или «нормальный», силикатный анализ включает определение элементов, окислы которых отмечены жирным шрифтом; остальные определения дополняются на основании данных минералогического исследования породы и спектрального анализа.

Анализы силикатных пород для целей минералогических и петрографических исследований обычно включают значительно большее число определяемых элементов (нередко до 23—25) и проводятся с повышенной точностью. Когда химический анализ служит для ориентировочного определения состава породы (или силикатного остатка руды), он нередко проводится в сокращенном объеме и для него обычно применяются ускоренные методы.

Для выполнения обычного силикатного анализа требуется 4—8 г исследуемого вещества. При недостатке материала (например при анализе минералов) это количество можно значительно уменьшить путем комбинирования определений, обычно выполняемых из отдельных навесок; однако такой ход анализа замедляет его выполнение. Некоторые схемы подобных анализов приводятся в конце настоящего раздела.

В обычном анализе определения комбинируются следующим образом:

1) из основной навески (0,5—1 г) определяют  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , иногда  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , P; титан и общее содержание железа

определяют или из этой же навески или из навески для определения закисного железа;

2) из навески 0,5—1 г определяют щелочные металлы ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ); из этой навески можно определить и  $MnO$ ;

3) из навески 0,5—2 г определяют  $FeO$ ; из этой навески можно определить также  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ .

Остальные элементы, как правило, определяются из отдельных навесок.

Обычно в «основной навеске» последовательно выделяют кремнезем, сумму гидроксидов алюминия, железа, титана и др., кальций и магний. Для ускорения анализа иногда раствор после отделения кремневой кислоты переносят в мерную колбу и отбирают пипеткой аликвотные части для отдельных определений.

Точность анализа при этом обычно несколько снижается за счет ошибок при отмеривании и уменьшения навески для отдельных определений.

Сумма результатов анализа должна быть близка к 100%; при полном анализе, проведенном с достаточной точностью, сумма должна находиться в пределах 99,5—100,75%. Если одновременно с анализом исследуемой пробы не проводился холостой опыт со всеми применявшимися реактивами, фильтрами и т. д., то сумму результатов анализа, превышающую 100%, следует считать более правильной, учитывая неизбежные загрязнения.

Пониженные результаты анализа иногда объясняются присутствием в породе элементов, которые могут быть пропущены при обычном ходе анализа (бор, фтор, цинк и др.).

Следует иметь в виду, что ряд определенных силикатного анализа может дать компенсирующие друг друга ошибки. К таким определениям относятся  $MgO$  и  $CaO$ ,  $K_2O$  и  $Na_2O$ ,  $FeO$  и  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$  при определении  $Al_2O_3$  «по разности».

### III. РАЗЛОЖЕНИЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРОД

#### 1. РАЗЛОЖЕНИЕ КИСЛОТАМИ

Некоторые силикатные минералы (например нефелин, группа содалита) полностью разлагаются соляной или азотной кислотой; большинство силикатных минералов и пород кислотами не разлагаются или разлагаются неполно. На практике разложение силикатов соляной или азотной кислотой применяется относительно редко. Это имеет место лишь при анализе некоторых минералов и в тех случаях, когда надо отделить разлагаемые кислотами минералы от неразлагаемых. Серная кислота применяется еще реже вследствие трудной растворимости некоторых сульфатов.

Разложение соляной кислотой для целей валового анализа силикатной породы описано на стр. 83.

Разложение породы плавиковой кислотой, обычно в смеси с серной или хлорной кислотой, применяется для различных определений, а также в тех случаях, когда кремнезем определяется из отдельной навески (например в породах с очень высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , как пески или кварциты). Смесь плавиковой и серной кислот разлагает почти все силикаты, с удалением кремния в виде  $\text{SiF}_4$ ; исключения представляют топаз, сподумен, минералы группы силлиманита ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ), некоторые турмалины и др.

Навеску 0,5—2 г смачивают в платиновом тигле или чашке водой, прибавляют 0,5—2 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и затем, в зависимости от величины навески, 10—20 мл HF. Перемешивают смесь шпателем или толстой проволокой (при больших навесках) и слабо нагревают под тягой. Когда порода разложится, усиливают нагрев, доводят до густых паров серной кислоты и выдерживают в этих условиях 10—15 мин. Затем чашку охлаждают, омывают стенки холодной водой, добавляют серную кислоту, если масса после выпаривания загустела, и снова выпаривают до удаления большей части серной кислоты (не досуха, иначе могут образоваться труднорастворимые основные соли). К остатку по охлаждению прибавляют холодную воду, размешивают и нагревают до растворения основных солей.

## 2. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЛАВЛЕНИЕМ ИЛИ СПЕКАНИЕМ

### Сплавление с карбонатами щелочных металлов

Сплавление с карбонатами щелочных металлов является основным методом разложения силикатных пород. Чаще всего применяется сплавление с содой; сплавление с карбонатом калий-натрия проводится обычно для определения летучих компонентов (фтор, хлор), так как точка плавления этого карбоната ниже. Вследствие более низкой температуры плавления карбонат калий-натрия разлагает некоторые силикаты менее полно.

При сплавлении с содой одновременно окисляются некоторые элементы; для более полного окисления иногда добавляют селитру или хлорат калия. Окислитель добавляют для предохранения тигля от порчи, если в породе присутствуют восстановители, а также в тех случаях, когда необходимо полностью перевести данный компонент в высший окисел. Количество добавляемого окислителя колеблется, в зависимости от состава породы, от нескольких крупинок до 0,5 г. В присутствии селитры тигли в некоторой степени разъедаются, поэтому лучше применять минимальное количество ее. Селитра понижает температуру плавления соды.

Применяемая для полного анализа сода должна быть испытана на кремнезем, алюминий, железо, кальций, магний. Если содержание примесей в сумме не превышает 2 мг на 5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  — при расчете анализа вносятся поправки; если примесей больше — сода

может применяться только для отдельных определений, где эти при-  
меси не имеют значения.

**Ход сплавления.** Навеска 0,5—0,8 г тщательно измельченной  
породы смешивается в платиновом тигле с 5—6 частями соды (если  
надо, с добавкой селитры). При анализе основных пород количе-  
ство соды должно быть не ниже шестикратного по отношению к на-  
веске. Смешивание производится сухой стеклянной палочкой в са-  
мом тигле. Если сплавление ведется на горелке, тигель со смесью  
нагревают так, чтобы сперва была раскалена лишь одна сторона  
тигля; когда смесь расплавится, передвигают горелку на другую  
сторону. Только когда смесь с боков тигля расплавится и осядет,  
нагревают дно тигля, иначе несплавившаяся смесь может шапкой  
подняться вверх и ее значительно труднее будет сплавить.

При сплавлении в муфеле, дно которого покрывают листом асбе-  
ста, тигель ставят сначала в негорячую часть его, а когда смесь  
спечется, передвигают его глубже. В муфельных печах с темпера-  
турой нагрева около 800° удается сплавлять породу только с кар-  
бонатом калий-натрия. Следует иметь в виду, что тигли при спла-  
влении в муфеле разрушаются в большей степени, чем на горелке;  
часто тигель выше поверхности сплава покрывается коричневатым  
налетом. Поэтому не следует держать тигель со сплавом в муфеле  
слишком долго. Тигель надо ставить в предварительно нагретый  
муфель и не оставлять в остывающем муфеле.

Сплавление обычно продолжается 20—40 мин., конец сплавления  
определяется по прекращению выделения пузырьков углекис-  
лого газа. Крышку снимают и наклоняют тигель так, чтобы сплав  
заял часть дна и стенки; при этом он легко отделяется при зали-  
вании тигля водой. Иногда (особенно если предполагается водная  
вытяжка сплава) удобнее, взяв тигель шипцами за край, враще-  
нием распределить сплав по стенкам тонким слоем.

Следует обращать внимание на цвет сплава, так как по интен-  
сивности зеленой или синей окраски можно судить о примерном со-  
держании в нем марганца (если в составе силиката не слишком  
много железа).

Если водная вытяжка сплава окрашена в зеленый цвет, при под-  
кислении переходящий в розовый, то это свидетельствует о нали-  
чии марганца; желтый цвет вытяжки указывает на присутствие  
хрома.

Если не предполагается отдельного анализа водной вытяжки, то  
чайку или стакан накрывают часовым стеклом и прибавляют соля-  
ную (или другую) кислоту. Остаток сплава в тигле и брызги на  
крышке также растворяют в разбавленной кислоте и присоединяют  
к основному раствору. Нельзя приливать соляную кислоту к сплаву  
(или остатку сплава) в тигле до его выщелачивания водой, если в  
сплаве имеется марганец (голубой или зеленый цвет) или если  
сплавление проводилось с добавкой селитры, так как при этом мо-  
жет выделяться хлор, растворяющий платину.

После разложения сплава кремневая кислота выделяется в виде студенистых белых хлопьев. Если при надавливании палочкой обнаруживаются частицы, имеющие вид песчинок, то это указывает на неполноту сплавления навески. В этих случаях осадок кремневой кислоты, полученный после выпаривания (стр. 81), следует осторожно озолить и еще раз сплавить. Однако, если позволяет количество материала, лучше взять новую навеску, так как при сплавлении легкий осадок кремнезема всплывает и возможны потери.

Освобожденный от сплава тигель следует прокалить и убедиться в том, что на его внутренней поверхности нет темного налета (так называемой «болезни тигля»). Такой налет часто появляется при сплавлении богатых железом силикатов, в особенности если железо находится в них в форме закиси. Однако и окисное железо, восстанавливаясь в процессе сплавления, также может дать налет. В особенности легко налет образуется, если сплавление ведется при слишком высокой температуре. Если в тигле обнаружен налет, необходимо прокипятить в нем соляную кислоту (1:1) и присоединить ее к главному раствору. Пустой тигель следует снова прокалить и, если налет не исчез, обработку соляной кислотой повторить. Предотвращение образования налета может быть достигнуто предварительным (до сплавления) прокаливанием навески;<sup>1</sup> некоторую помощь оказывает и прибавление к смеси до сплавления нескольких кристалликов соды. Для богатых железом пород следует рекомендовать предварительную обработку навески концентрированной соляной кислотой и выпаривание досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, нагревают и разбавляют водой. Нерастворимую часть, обычно сильно обедненную железом, отфильтровывают, промывают, по сжиганию фильтра сплавляют с содой, как обычно, и раствор сплава присоединяют к солянокислой вытяжке.

### Сплавление с бурой

Бура представляет один из самых эффективных плавней: она разлагает даже такие стойкие минералы, как касситерит, хромит, корунд. Обычно бура применяется в смеси с содой.

Недостатком этого плавня является необходимость удаления введенного бора перед большинством определений; поэтому сплавление с бурой при полных анализах применяется редко, главным образом для разложения таких стойких минералов, как циркон, корунд, шпинели. Сплавление с бурой описано в разделах «Цирконий» и «Алюминий».

<sup>1</sup> Налет на стенках тигля может заключать значительные количества железа. Следует также иметь в виду, что в результате обработки соляной кислотой в раствор может перейти заметное количество платины.

### Сплавление с едкими щелочами или перекисью натрия

Сплавление со щелочами или перекисью натрия в силикатном анализе применяется редко, лишь для отдельных определений. Недостатком метода является необходимость пользования серебряными, никелевыми или железными тиглями; при этом в раствор вводятся соли посторонних металлов. Работа с этими плавнями изложена в разделах, посвященных рудному анализу.

### Разложение спеканием

Спекание навески с малым количеством соды по опыту лаборатории ВСЕГЕИ дает очень хорошие результаты при анализе железистых силикатов. Спек легко отделяется от тигля; тигель при спекании совершенно не страдает. Выполнение спекания подробно описано на стр. 301. Имеются указания, что спекание не всегда удается, если порода содержит значительные количества хрома или никеля.

Спекание с карбонатом кальция и хлоридом аммония широко применяется при определении щелочных металлов.

## IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

В ходе полного анализа кремнезем, как уже было сказано, определяется из «основной навески», разложенной сплавлением с карбонатами щелочных металлов. Образующиеся при этом силикаты щелочных металлов разлагаются кислотами с выделением коллоидной кремневой кислоты. Для количественного выделения последней в осадок ее необходимо обезвожить, что достигается выпариванием с кислотами. Чтобы более или менее полно выделить кремневую кислоту, следует произвести выпаривание с подсушиванием остатка (или выпаривание с серной кислотой до паров). При выпаривании с соляной или азотной кислотой около 1—2% кремневой кислоты может после первого высушивания остаться в растворе; для ее выделения фильтрат от главного осадка выпаривают вторично. Однако и после этой обработки кремневая кислота выделяется не вполне количественно. Осадок кремневой кислоты обычно загрязнен примесями, в особенности при высоком содержании титана и других элементов, соли которых легко гидролизуются.

Кремневая кислота из раствора выделяется быстрее при добавлении раствора желатини.<sup>1</sup> При этом отпадает необходимость в полном удалении кислоты; раствор выпаривается только до влажных солей. Количество примесей в осадке кремневой кислоты

<sup>1</sup> Применение желатини впервые предложено К. М. Тимофеев [Зав. лаб., 3, 19 (1933)].

меньше, чем при высушивании с кислотами. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, приводимый ниже вариант желатинового метода дает более полное выделение кремневой кислоты, чем длительное настаивание с кислотой перед прибавлением желатины, рекомендуемое ГОСТ, значительно превосходя этот метод и по скорости выполнения. В лаборатории ВСЕГЕИ отделение кремневой кислоты с желатиной применяется при всех силикатных анализах, если только почему-либо не надо избегать введения органических веществ.

Оставшаяся в растворе кремневая кислота выделяется при осаждении гидроокисей полуторных окислов аммиаком или пиридином. При точном анализе этот «дополнительный кремнезем» определяется и присоединяется к основному. Следует иметь в виду, что остаток кремневой кислоты может не выделиться полностью, если количество алюминия, железа, титана недостаточно (кварциты, пески).

#### 1. ВЫДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ВЫПАРИВАНИЕМ С КИСЛОТАМИ

Растворение сплава и выпаривание с кислотой проводятся в фарфоровых или платиновых чашках. Не следует употреблять чашек с сильно поврежденной глазурью. Солянокислые растворы, содержащие большие количества железа, а также растворы сплава, полученного сплавлением навески с добавкой селитры, нельзя выпаривать в платиновых чашках.

**Ход анализа.** Полученный, как описано на стр. 78, сплав растворяют в соляной кислоте в фарфоровой (или платиновой) чашке под стеклом, ускоряя процесс растворения осторожным раздавливанием кусочков сплава стеклянной палочкой с пестикообразным утолщением на конце. Когда сплав разложится, стекло снимают, обмывают водой и раствор выпаривают на водяной бане (или плитке) досуха. Под конец выпаривания полезно перемешивать сиропообразную жидкость пестиком-палочкой, а по высухании растирать ею сухой остаток, однако не сильно надавливая, чтобы не поцарапать чашку. Подсушивание чашки с остатком в термостате при  $110^\circ$  способствует полноте выделения кремневой кислоты. Не следует перегревать остаток на плитке (выше  $110-120^\circ$ ), а тем более на горелке, как это иногда делают, так как при этом возможны потери из-за летучести некоторых хлоридов и возможного образования соединений кремния и трудно растворимых в кислотах основных солей железа и других металлов.

Остаток смачивают соляной кислотой (1:1), дают постоять 5—10 мин. и если при этом сохраняется бурый цвет (основные соли железа), то массу некоторое время нагревают. Затем ее заливают кипящей водой, перемешивают, через несколько минут отфильтровывают кремневую кислоту и промывают горячей водой до полного отмывания хлоридов. Когда весь осадок перенесен на фильтр, чашку

обтирают кусочком беззольной фильтровальной бумаги, который также помещают на фильтр.

Фильтрат всегда содержит некоторое количество кремневой кислоты, поэтому операцию выпаривания повторяют (в той же чашке) до полного удаления соляной кислоты.

Остаток, смоченный, как и в первый раз, соляной кислотой, обрабатывают водой и отфильтровывают кремневую кислоту. При промывании осадков кремневой кислоты фильтрат иногда мутнеет, но этого не следует бояться, так как помутнение является результатом гидролитического разложения солей, главным образом титана, и характерно для богатых титаном основных пород.

Второй осадок, содержащий кремневую кислоту, обычно незначителен и окрашен в более темный цвет.

Оба фильтра с осадками кремневой кислоты помещают во взвешенный платиновый тигель и осторожно озоляют их, не давая бумаге фильтра вспыхнуть, чтобы частицы кремнезема не были увлечены газообразными продуктами горения. Не следует сушить фильтры до озоления, а если они высохли, то перед помещением в тигель для озоления следует смочить их несколькими каплями воды. Когда закончится озоление фильтров, осадки сильно прокаливают; температура прокалывания должна быть возможно более высокой (не ниже  $900^{\circ}$ ). Прокалывание ведется в течение 20—30 мин. (после полного сгорания угля), повторные прокалывания — по 10—15 мин. Получающийся в результате прокалывания остаток должен быть снежно-белым и неоплавленным; оплавленные комки указывают на недостаточное промывание осадка кремневой кислоты. В случае неполного удаления солей щелочных металлов при промывании кремневой кислоты осадок нередко имеет сероватый оттенок, так как соли защищают уголь от полного сгорания. Для проверки степени чистоты осадок смачивают несколькими каплями воды и разведенной (1:2) серной кислоты, после чего приливают плавиковую кислоту в количестве, зависящем от веса кремнезема, но не более половины тигля. Кислоты осторожно выпаривают, остаток прокалывают, постепенно повышая температуру, и взвешивают. Он может содержать немного окисей алюминия, титана и железа вместе с весьма малым количеством солей щелочных металлов. Общий вес остатка обычно составляет 0,2—0,5% от навески, но в породах, богатых титаном, остаток может оказаться большим. Если вес остатка превышает 1—2% при относительно невысоком содержании титана в породе, то точность результата для кремнезема может быть поставлена под сомнение. При этом можно предположить, что имело место недостаточное промывание осадка кремневой кислоты или неполно: разложение силиката при сплавлении или, наконец, неполная отгонка кремневой кислоты при обработке плавиковой кислотой. Остаток после обработки кремнезема смесью плавиковой и серной кислот не следует принимать за сумму полуторных окислов. Остаток должен быть сплавлен с небольшим количеством соды или

пиросульфата калия, сплав растворен в подкисленной соляной кислотой воде и этот раствор должен быть присоединен к основному. Разница в весе тигля с прокаленным крик кремнеземом и тигля с остатком после выпаривания с плавиковой и серной кислотами равна весу кремнезема. Однако этот результат не является окончательным, так как часть кремневой кислоты (0,2—1%) остается в растворе и при дальнейшем ходе анализа попадает в осадок полуторных гидроксидов.

Если силикат разлагается кислотой, то навеску 0,5—1 г помещают в чашку и по разложению соляной кислотой выделяют кремневую кислоту двукратным выпариванием, как это описано для сплава, или осаждением желатиной.

## 2. ВЫДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ ЖЕЛАТИНОЙ

Значительно более быстрым является выделение кремневой кислоты желатиной. Сплавление навески и разложение сплава описаны на стр. 78. Когда разложение сплава закончится, раствор выпаривают до влажных солей. Если остаток солей доведен почему-либо до сухого состояния, то его смачивают несколькими миллилитрами соляной кислоты и избыток последней удаляют выпариванием. Затем в чашку приливают 5—7 мл 1% водного раствора желатины, перемешивают стеклянной палочкой и оставляют стоять минут пять. Затем прибавляют 15—20 мл горячей воды, растворяют соли, дают осесть кремневой кислоте и отфильтровывают осадок: фильтрование протекает быстро. Осадок промывают водой, подкисленной соляной или азотной кислотой, и переносят в платиновый тигель, после чего озольют осадок, прокаляют до постоянного веса и проверяют на чистоту (стр. 82).

В фильтрат прибавляют 10 мл конц. HCl или HNO<sub>3</sub> и кипятят для разрушения оставшейся желатины.

## 3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ «ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО» КРЕМНЕЗЕМА

Как указывалось выше, после отделения основной массы кремневой кислоты в солянокислом растворе остается некоторое ее количество. При последующем осаждении полуторных окислов аммиаком кремневая кислота полностью выделяется в осадок. Осадок после прокалывания и взвешивания переносят в коническую колбу емкостью 50—100 мл и приливают, в зависимости от величины осадка, 10—30 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 2). Колбу закрывают небольшой воронкой и нагревают, не доводя до кипения жидкости, до тех пор, пока осадок не растворится. Нерастворенным остается только небольшой белый хлопьевидный осадок кремнезема. Иногда, при особенно высоком содержании окисей алюминия и титана, для полного растворения приходится выпаривать раствор до появления паров

серной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно разбавляют 30—40 мл воды и нагревают для растворения основных солей. Осадок кремнезема отфильтровывают, промывают горячей водой, озоляют и прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса. Кремнезем испытывают на чистоту выпариванием с 2—3 каплями  $H_2SO_4$  (1 : 2) и 5—10 каплями HF. Найденный вес «дополнительного» кремнезема прибавляют к весу основного кремнезема. При расчете содержания суммы полуторных окислов вес «дополнительного» кремнезема вычитается.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ПРИСУТСТВИИ ФТОРА И БОРА

В присутствии фтора часть  $SiO_2$  может теряться в виде  $SiF_4$ . При небольших количествах фтора с этой потерей можно не считаться. При содержании в породе фтора более 0,5% метод определения  $SiO_2$  приходится изменять.

Фтор связывают борной кислотой в виде  $HBF_4$ ; при последующем выпаривании фтор удаляется в виде  $BF_3$ . Избыток борной кислоты из раствора необходимо удалить, так как он помешает дальнейшему анализу. Некоторое количество бора попадает в осадок кремневой кислоты и при обработке плавиковой и серной кислотами бор улетучивается, что приводит к завышенным результатам для кремнезема. Оставшийся в растворе бор может исказить результаты анализа для полуторных окислов.

Ход анализа. Содовый сплав растворяют в соляной кислоте, насыщенной борной кислотой, и раствор выпаривают почти досуха. Затем, для удаления бора, прибавляют 10—20 мл спирта (лучше метилового) и вновь выпаривают.<sup>1</sup> Добавление спирта и выпаривание следует повторить 3—4 раза, смачивая каждый раз остаток соляной кислотой. Далее кремневую кислоту определяют обычными методами (двукратным выпариванием или осаждением с желатиной).

При высоком содержании фтора (целые проценты) следует определять кремнезем и фтор из одной навески (стр. 265).

При анализе борсодержащих минералов и пород (турмалин, аксинит) после сплавления бор удаляют выпариванием с соляной кислотой и спиртом.

#### 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА В ПОРОДАХ С ВЫСОКИМ ЕГО СОДЕРЖАНИЕМ

При анализе песков, кварцитов и других кремнеземистых пород следует иметь в виду, что кремневая кислота, прошедшая в фильтрат от основного осадка, может полностью не выделиться с гидро-

<sup>1</sup> Удаление бора достигается полнее обработкой высушенного остатка абсолютным метиловым спиртом, насыщенным сухим хлористым водородом (стр. 238).

окисями железа и алюминия, если количество их недостаточно. В этом случае для полного осаждения кремневой кислоты необходимо добавить соли алюминия или железа в качестве соосадителя.

Значительно скорее и достаточно точно определение кремнезема может быть выполнено прямой отгонкой четырехфтористого кремния путем обработки прокаленной навески плавиковой и азотной кислотами.<sup>1</sup>

**Ход анализа.** Тонко измельченную навеску прокаливают в платиновом тигле до постоянного веса. К остатку приливают 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , не содержащей хлора, и 5—6 мл HF (проверенной на содержание нелетучего остатка). Тигель закрывают крышкой и нагревают в течение 20 мин. на плитке, не доводя жидкость до кипения. Затем снимают крышку, обмывают ее над тиглем азотной кислотой (1:1) и медленно выпаривают содержимое тигля досуха. Иногда для полного разложения пробы добавляют еще 1—2 мл  $\text{HNO}_3$  и 4—5 мл HF и повторяют выпаривание. Сухой остаток обрабатывают 3 мл  $\text{HNO}_3$  и опять выпаривают досуха. Такую обработку повторяют три раза, чтобы обеспечить полное удаление фтора; затем тигель с сухим остатком нагревают на плитке под тягой до прекращения выделения окислов азота, после чего сильно прокаливают в течение 10 мин. и взвешивают. Разность между весом прокаленной навески и остатка после обработки кислотами дает вес кремнезема.

Метод дает хорошие результаты при отсутствии в пробе силикатов щелочных металлов. Так как кристаллический кремнезем (кварц) поддается действию плавиковой кислоты значительно труднее, чем аморфная кремневая кислота, проба должна быть тонко растерта.

Если в пробе отсутствуют щелочные и щелочноземельные металлы, то вместо азотной кислоты можно применять серную; сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов не разлагаются прокаливанием и могут явиться причиной ошибок для кремнезема.

Если в остатке подозревается наличие сульфатов щелочных или щелочноземельных металлов, его следует сплавить с содой, сплав выщелочить водой и в подкисленной вытяжке определить сульфатную серу (стр. 179). Найденная величина трехоксида серы должна быть прибавлена к величине кремнезема.

#### 6. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРЕМНЕЗЕМА

Метод определения кремнезема не является точным. Параллельные анализы расходятся в пределах  $\pm 0,1$ — $0,2\%$  к навеске; нередко расхождения превосходят эти величины.<sup>2</sup>

Причины преувеличенных результатов содержания кремнезема следующие.

<sup>1</sup> ГОСТ 2642—53.

<sup>2</sup> По ГОСТ 2642—53 в пределах одной лаборатории допустимы расхождения  $\pm 0,3\%$ .

1. Присутствие в пробе бора и вольфрама. Как указывалось на стр. 84, бор остается с кремнеземом после прокаливания навески и улетучивается при последующей обработке остатка плавиковой и серной кислотами, тем самым уменьшая вес остатка. В присутствии вольфрама прокаливание остатка после отгонки четырехфтористого кремния следует проводить при температуре не выше 800°.

2. Пользование чашками с поврежденной глазурью, отдающими при выпаривании с кислотой часть кремнезема.

3. Недостаточно высокая температура при прокаливании кремневой кислоты; прокаливание следует вести при температуре не ниже 900°, лучше при 1000°.

4. Потери от разбрызгивания при неосторожном выпаривании с плавиковой и серной кислотами и последующем прокаливании остатка вызовут преувеличенную цифру содержания для кремнезема.

Чаще получаются пониженные результаты для кремнезема; причины этого следующие.

1. Неполное выделение кремневой кислоты, остающейся в осадке полуторных окислов, если определение «дополнительного» кремнезема не производилось.

Пониженные результаты для кремнезема часто вызываются длительным выдерживанием осадка кремневой кислоты с соляной кислотой перед фильтрованием.

2. Неполное разложение породы при сплавлении, если в породе присутствуют щелочные или щелочноземельные металлы. Недоразложенные частицы попадут в осадок кремневой кислоты; после обработки плавиковой и серной кислотами они дадут сульфаты, неразлагаемые прокаливанием. Вес остатка, после удаления кремния в виде летучего фторида, будет увеличен за счет образовавшихся сульфатов и это понизит результаты содержания кремнезема.

3. Неполное отмывание хлоридов щелочных металлов при промывании осадка кремневой кислоты, приводящее к образованию сульфатов. Если соли щелочных металлов не отмывы, осадок кремневой кислоты получается сероватый.

4. Неосторожное озоление осадка кремнезема, что может повлечь за собой потерю части осадка кремневой кислоты.

Ошибка от неполного выделения кремневой кислоты может компенсироваться ошибкой в определении алюминия и поэтому может быть не замечена аналитиком; остальные ошибки отражаются на сумме результатов анализа.

## V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

После выделения кремневой кислоты иногда приходится обрабатывать раствор сероводородом для удаления тяжелых металлов или платины, перешедшей в раствор при сплавлении или выпаривании

в платиновой чашке. Металлы сероводородной группы в силикатах встречаются редко. Платину выделяют, если сплавление велось с добавкой большого количества селитры или растворение сплава произошло без предосторожностей, указанных на стр. 78. В большинстве случаев обработка сероводородом опускается.

Следующей стадией анализа основной навески является выделение элементов, осаждаемых аммиаком. За этой группой с давних времен утвердилось название «полоторные окислы». Это название не совсем правильно, так как кроме  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$  в осадок входят двуокиси титана и циркония, фосфат-ион и др.

Выделение основано на том, что гидроокиси алюминия, железа и др. осаждаются при  $pH \sim 6,5$  и таким образом отделяются от кальция и магния.

Для осаждения чаще всего применяется аммиак в присутствии аммонийных солей. При высоком содержании марганца, никеля и кобальта необходимо более точно регулировать  $pH$ . В этих случаях применяют осаждение пиридином или способом гидролиза уксуснокислых или янтарнокислых солей. Эти методы подробно описаны в разделах «Никель и его руды» и «Кобальт и его руды». Марганец при обычном его содержании (десятые и сотые доли процента) почти целиком попадает в осадок магния; при полном анализе на его содержание в магнии вводят поправку. Ход анализа при повышенном содержании марганца приводится на стр. 123.

Здесь мы даем обычный ход анализа с отделением полоторных окислов аммиаком. Осаждение проводят в присутствии аммонийных солей, которые создают с аммиаком буферную смесь и, кроме того, способствуют коагуляции осадка. Избытка аммиака следует избегать, так как при этом магний соосаждается с осадком гидроокисей, а алюминий частично переходит в раствор. Подходящим индикатором для регулирования реакции среды является метиловый красный. При применении аммиака, содержащего карбонаты, а также в присутствии больших количеств сульфатов и фосфатов осадок гидроокисей может быть загрязнен кальцием.

Объемистый осадок гидроокисей склонен забивать поры фильтра, особенно при высоком содержании алюминия. Раствор следует фильтровать горячим, фильтр все время держать заполненным; если дать раствору полностью стечь, фильтрование резко замедляется. Поэтому даже при массовой работе не следует начинать фильтровать сразу много проб, так как это поведет к потере времени. Полезно производить осаждение и фильтрование в присутствии бумажной массы или остатков фильтра, что улучшает последующее фильтрование и прокаливание осадка.

Промывают осадок горячим раствором аммонийной соли, сбивая осадок к вершине фильтра.

Небольшие количества алюминия, которые могут перейти в фильтрат, выделяют выпариванием раствора.

Для полного отделения щелочноземельных металлов осадок следует растворить в кислоте и вновь переосадить (кроме случаев технического анализа, проводимых с пониженной точностью).

При значительном содержании алюминия осадок следует прокалывать при возможно более высокой температуре. При  $1200^{\circ}$  окись алюминия переходит в кристаллический, не гигроскопичный  $\alpha$ -глинозем. На практике такая температура не всегда может быть достигнута. Прокаленная при более низкой температуре окись алюминия очень гигроскопична. Для осадков с высоким содержанием алюминия необходим платиновый тигель, если прокалывание ведут на горелке; прокалывание в муфеле можно проводить и в фарфоровом тигле.

Для обезвоживания окиси железа высокая температура ( $1200^{\circ}$ ) не требуется. При прокалывании все время должна быть окислительная атмосфера, в особенности при невысоком содержании алюминия. Иначе при высокой температуре может образоваться  $Fe_3O_4$ . Это можно заметить по переходу цвета осадка из красно-бурого в сероватый или черный. Обратное окисление до  $Fe_2O_3$  совершается с большим трудом. Полное окисление железа до окиси проходит лучше, если осаждение проводилось с бумагой. Если основную массу осадка составляет железо, не следует применять платиновых тиглей.

## 1. ОСАЖДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ПЛАТИНЫ СЕРОВОДОРОДОМ

Фильтрат после выделения кремневой кислоты нагревают до  $70-80^{\circ}$  и пропускают через него ток сероводорода в течение 20—30 мин. Осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтрат кипятят до удаления запаха сероводорода, окисляют восстановленное сероводородом железо прибавлением 2—3 мл  $HNO_3$  или 3% раствора  $H_2O_2$ , после чего кипятят. В случае окисления перекисью водорода раствор следует кипятить до исчезновения появившейся желтой окраски (титан).

При отсутствии металлов сероводородной группы и заметных количеств перешедшей в раствор платины<sup>1</sup> осаждение сероводородом не проводится.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

К фильтрату после отделения кремневой кислоты (или после удаления сероводорода) прибавляют 5 мл конц.  $HCl$  для того, чтобы при последующем осаждении аммиаком обеспечить образование достаточного количества аммонийных солей. Большую часть

<sup>1</sup> Указанием на необходимость выделения платины является потеря в весе тигля, в котором проводилось сплавление.

кислоты на холоду нейтрализуют аммиаком, не содержащим карбонатов, и слабокислый раствор нагревают до кипения. Затем осторожно (из капельницы) прибавляют раствор аммиака до перемены цвета индикатора метилового красного; если содержание железа велико и перемену окраски трудно наблюдать, добавляют аммиак до едва заметного запаха.

Осадку гидроокисей дают отстояться в течение нескольких минут и раствор фильтруют горячим через неплотный беззольный фильтр, стараясь не переносить осадка на фильтр и держа фильтр заполненным. Затем осадок промывают 3—4 раза горячим 2% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , нейтрализованным аммиаком по метиловому красному, и переносят осадок на фильтр. После того как осадок промыт на фильтре, его смывают струей воды из промывалки обратно в стакан, где производилось осаждение. Фильтр промывают горячей разведенной азотной (или соляной) кислотой, чтобы растворить оставшиеся на нем частицы осадка,<sup>1</sup> и основной осадок в стакане растворяют в той же кислоте, прибавляя избыток кислоты около 5 мл. Раствор, имеющий объем около 100—150 мл, нейтрализуют на холоду аммиаком, затем нагревают до кипения и осаждают гидроокиси, как и в первый раз. Следует иметь в виду, что при наличии в растворе одновременно азотной и соляной кислот метиловый красный быстро разрушается, изменение окраски следует наблюдать в месте падения капли раствора индикатора. При переосаждении лучше добавить мацерированной бумаги или переосаждать осадок вместе с остатками фильтра.

Осадок гидроокисей по отстаивании фильтруют (если осадок смывался с фильтра, то через тот же фильтр, что и в первый раз) и промывают 2% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до отрицательной реакции на хлор-ион в десяти каплях стекающей с воронки жидкости (подкисленной каплей азотной кислоты).

Соединенные фильтраты выпаривают до объема 300—350 мл, добавляют аммиак до слабого запаха и дают немного постоять.

Иногда при этом выпадает небольшой осадок гидроокисей алюминия, в особенности если не были соблюдены условия осаждения и промывания осадка гидроокисей. Осадок следует отфильтровать и присоединить к основному; если в породе много кальция, то он может выпасть в виде карбоната; в этом случае осадок лучше переосаждать.

Осадок гидроокисей подсушивают, озоляют во взвешенном платиновом или фарфоровом тигле и прокаливают при возможно более высокой температуре, если он содержит много алюминия. Когда осадок представляет в основном окись железа, достаточно прокаливать его при температуре 800°. Прокаливание ведется до постоянного веса. При высоком содержании железа постоянство веса до-

<sup>1</sup> Еще лучше обработать осадок кислотой в присутствии фильтра, стремясь при этом измельчить фильтр.

стигается нескоро вследствие медленного окисления закись-окиси железа. Как уже отмечалось, окисление идет значительно скорее, если при переосаждении гидроокиси добавлялась бумажная масса.

Прокаленный остаток состоит из  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ , небольшой части имеющегося в породе марганца ( $Mn_3O_4$ ),  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , фосфата и окислов редкоземельных элементов. Кроме того, остаток всегда содержит некоторое количество кремнезема — 0,10—0,25%, а иногда даже больше.

При обычном силикатном анализе принимается, что остаток состоит из  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и примесей  $SiO_2$  и  $Mn_3O_4$  (иногда  $P_2O_5$ ). В случае более полного анализа остальные компоненты остатка определяются из отдельных навесок.

При точном анализе остаток растворяют в серной кислоте, выделяют и определяют «дополнительную» кремневую кислоту (стр. 83).

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ

В лаборатории ВСЕГЕИ при полном анализе силиката принято определять общее содержание железа и титана из навески для закисного железа (стр. 100). При ускоренных анализах железо определяют из аликвотной части фильтрата после выделения кремневой кислоты. Можно определить железо и титан также из осадка полуторных окислов. Для этого используют фильтрат от осадка «дополнительного» кремнезема. Остаток после обработки плавиковой и серной кислотами сплавляют и раствор сплава присоединяют к основному. Если «дополнительный» кремнезем не определяется, прокаленный осадок полуторных окислов растворяют в серной кислоте или сплавляют (в фарфоровом или платиновом тигле) с десятикратным количеством пиросульфата калия.

Если в осадке преобладает железо, сплавление проходит очень быстро. При высоком содержании алюминия проводить сплавление сначала следует при слабом нагревании (только до расплавления соли). При слишком быстром повышении температуры полного сплавления окиси алюминия не достигается. Сплав растворяют в горячей воде, подкисленной серной кислотой.

#### Определение железа

Железо, в зависимости от его содержания, определяют колориметрическим путем (с сульфосалициловой кислотой или роданидным методом) или объемным методом.

Эти методы изложены в разделе «Железо и его руды».

#### Определение титана

Содержание титана в силикатных породах очень редко превышает 3—4%; его определяют колориметрическим методом.

**Подготовка раствора.** Если железо определяют колориметрическим методом, раствор, содержащий железо и титан, доводят до определенного объема (100—200 мл) и определяют оба элемента из отдельных аликвотных частей. Если железо определяют восстановлением сероводородом и титрованием перманганатом образовавшегося двухвалентного железа, определение титана производят в растворе после титрования. При бихроматном или комплексометрическом методе определения железа сначала определяют титан, затем кипячением удаляют перекись водорода и определяют железо. Если в осадке полуторных окислов присутствует ванадий или большие количества хрома, их необходимо отделить. В этих случаях осадок сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой и отфильтровывают содную вытяжку, содержащую хром и ванадий. Остаток растворяют в 5% растворе  $H_2SO_4$ .

**Колориметрирование.** К подготовленному раствору прибавляют по каплям 3% раствор  $H_2O_2$ , пока желтая окраска не перестанет усиливаться, и разбавляют его до определенного объема. Затем интенсивность окраски сравнивают с окраской стандартного раствора титана в колориметре системы Дюбоска (или иной конструкции) или же измеряют ее с помощью фотоколориметра.

Для колориметрирования требуются два стандартных раствора: для более бедных титаном пород — содержащий 0,002 г  $TiO_2$  в 100 мл раствора и для богатых пород — содержащий 0,004—0,005 г  $TiO_2$  в 100 мл раствора.

При визуальном определении титана расчет производится по формуле

$$\% TiO_2 = \frac{TVh_{ст}}{ah_{исп}}$$

- где  $T$  — содержание  $TiO_2$  в 100 мл стандартного раствора, г;  
 $V$  — объем испытуемого раствора, мл;  
 $h_{ст}$  — высота столба стандартного раствора, мм;  
 $h_{исп}$  — высота столба испытуемого раствора, мм;  
 $a$  — навеска, г.

Подробно об условиях колориметрирования и о фотоколориметрическом определении титана см. раздел «Титан».

### Определение алюминия

Содержание алюминия при обычном силикатном анализе узнается по разности: из суммы полуторных окислов, полученной прокаливанием осадка, вычитают содержание окисей железа и титана, определенных прямым путем. Следует также вычесть «дополнительный» кремнезем и марганец (в виде  $Mn_2O_3$ ), определенный по разности между общим его содержанием и количеством, найденным в осадке пирофосфата магния.

При значительном преобладании в породе железа над алюминием следует предпочесть прямое определение алюминия одним из

методов, приведенных в разделе «Железо и его руды», или колориметрическим методом (стр. 253).

Определение алюминия является наименее точным из всех определений силикатного анализа. При определении по разности за алюминий могут быть приняты другие элементы, входящие в состав осадка полуторных окислов ( $P_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZrO_2$  и др.); наибольшую ошибку могут дать  $P_2O_5$  и  $SiO_2$ , если их содержание в этом осадке не определялось. При несоблюдении точных условий осаждения в осадке полуторных окислов могут находиться также кальций и магний.

С другой стороны, часть алюминия может пройти в фильтрат, в особенности при чрезмерном избытке аммиака или при промывании осадка гидроокисей водой. Алюминий осаждается аммиаком не только в присутствии фтора. Это особенно следует учитывать при определении алюминия (суммы полуторных окислов) из отдельной навески, разложенной плавиковой и серной кислотами. На полноту удаления фтора должно быть обращено самое серьезное внимание. Источниками ошибок могут явиться также недостаточная температура прокаливания и гигроскопичность осадков окиси алюминия, полученных при температуре ниже  $1200^\circ$ ; в этих случаях следует взвешивать осадок возможно быстрее, а тигель должен быть закрыт крышкой.

На результатах определения алюминия отражаются все ошибки, имевшие место при определении железа и титана; подробнее об этих ошибках см. на стр. 100.

Прямое определение алюминия слишком длительно для рядовых анализов, а точность определения снижается из-за большого числа операций при отделении мешающих элементов.

## VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Определение кальция производится осаждением его оксалатом аммония в виде кристаллического осадка оксалата кальция. Если порода содержит стронций и барий, то в отсутствие сульфатов барий при двукратном осаждении кальция оксалатом аммония проходит в фильтрат и выделяется вместе с магнием в виде фосфата; стронций в этих условиях осаждается вместе с кальцием. Следует, однако, учитывать, что растворимость оксалата стронция больше, чем оксалата кальция.

Наиболее сложной задачей является разделение кальция и магния. Магний образует с оксалатом аммония растворимый в воде комплекс. Количество осадителя должно быть достаточно для того, чтобы не только полностью осадить кальций, но и комплексно связать весь магний.

Оксалат магния в сильной степени увлекается осадком кальция. Для предупреждения этого кальций выделяют из разбавленных подкисленных растворов, содержащих аммонийные соли, с последующей нейтрализацией аммиаком. При больших количествах магния при осаждении оксалата кальция раствор не следует кипятить и слишком долго давать отстаиваться осадку.

С другой стороны, комплексный оксалат магния действует растворяюще на оксалат кальция. Отсюда следует, что при малом содержании кальция и высоком содержании магния осадок оксалата может не выпасть. Такие соотношения (десятые и сотые доли процента окиси кальция и десятки процентов окиси магния) нередки в ультраосновных породах. В этих случаях кальций осаждают в виде фосфата вместе с магнием, затем растворяют осадок и отделяют кальций в виде сульфата; метод описан на стр. 97.

**Ход анализа.** Фильтрат от осадка гидроокисей, выпаренный до объема 300—350 мл, подкисляют соляной кислотой, нагревают до 70—80° и приливают 10—20 мл насыщенного раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . В присутствии метилового оранжевого раствор нейтрализуют аммиаком до перемены цвета индикатора или до слабого запаха. Раствору с осадком дают стоять в тепле 2—3 часа, после чего осадок отфильтровывают и 3—4 раза промывают горячей водой, содержащей оксалат аммония. Затем осадок смывают обратно в стакан, где производилось осаждение, приставшие к фильтру частицы растворяют в горячей разведенной соляной кислоте, которой растворяют и основной осадок в стакане. Фильтр затем промывают чистой водой и сохраняют, а солянокислый раствор разбавляют водой до 200—250 мл, прибавляют к нему несколько миллилитров раствора оксалата аммония и далее к нагретому до кипения раствору постепенно приливают аммиак до легкого запаха. Выпавшему осадку дают стоять на холоду 3—4 часа, фильтруют его через тот же фильтр и промывают водой, содержащей немного оксалата аммония.

Если осадок оксалата кальция относительно невелик (ориентировочно не более 5% навески), то определение заканчивают весовым путем. Осадок промывают водой, содержащей оксалат аммония, до полного освобождения от хлоридов, озольют фильтр, прокалывают осадок во взвешенном тигле и взвешивают окись кальция. Если при осаждении кальция был получен значительный осадок оксалата, то после промывания осадка водой, содержащей оксалат аммония, его промывают 3—4 раза чистой водой для удаления оксалата аммония и смывают водой в стакан, где велось осаждение. Остатки осадка на фильтре растворяют в горячей разведенной серной кислоте (1:4), собирая фильтрат в стакан с осадком. Затем к раствору прибавляют избыток серной кислоты (1:2) и горячий раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата калия, 1 мл которого отвечает 0,002805 г СаО.

Если содержание магния в породе велико, то следует избегать сильного выпаривания растворов при осаждении кальция, так как

при этом с кальцием соосаждается оксалат магния. Последний часто плотно пристает ко дну и к стенкам стакана.

При очень малом содержании кальция и высоком содержании магния кальций следует выделить в виде сульфата или осадить совместно с магнием в виде фосфата.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

Определение магния производится осаждением его в виде фосфорноаммонийномагниевого соли  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  или осаждением в виде оксихинолята.

При осаждении магния фосфатом основная трудность заключается в последующем получении осадка постоянного состава. Как показали многочисленные исследования, при однократном осаждении невозможно подобрать такие условия, чтобы вместе с осадком  $MgNH_4PO_4$  не осаждались фосфаты другого состава ( $Mg_3(PO_4)_2$ ,  $Mg(H_2PO_4)_2$ ), дающие после прокаливания иной состав осадка. Единственной возможностью получить чистый осадок  $MgNH_4PO_4$  является переосаждение осадка, причем количества аммонийных солей и прибавляемой фосфорной соли следует точно регулировать. Поэтому однократное осаждение фосфата магния допустимо только при малых содержаниях магния.

Прокаливать осадок можно в фарфоровом или платиновом тигле; однако при нестрогом соблюдении условий озоления фильтра и прокаливании осадок может частично восстановиться и повредить платиновый тигель. Поэтому мы рекомендуем применять фарфоровые тигли.

Вместо перевода осадка в пирофосфат прокаливанием можно закончить определение магния объемным или, при малом содержании его, колориметрическим путем.

Большие количества аммонийных солей, в особенности оксалата аммония, замедляют выпадение труднорастворимых солей магния — фосфата и оксихинолята, — а также повышают их растворимость. Поэтому при очень точных анализах или при малом содержании магния аммонийные соли следует разрушить.

**Удаление аммонийных солей.** Раствор подкисляют азотной кислотой, выпаривают (лучше в широком стакане) до небольшого объема, прибавляют еще 5 мл конц.  $HNO_3$  и осторожно нагревают, накрыв стакан часовым стеклом. Начинается бурная реакция с выделением пузырьков газа; когда выделение газов прекратится, раствор выпаривают до небольшого объема. Если при этом выпадают аммонийные соли, вновь повторяют обработку азотной кислотой при нагревании. Если в растворе преобладает нитрат аммония, обработку ведут соляной кислотой. При этой обработке ионы аммония окисляются до закиси азота, свободного азота и воды, а щавелевая кислота до угольной кислоты и воды.

По удалении аммонийных солей раствор разбавляют водой и отфильтровывают осадок, если он появился (иногда при кислотной обработке в раствор переходит кремневая кислота из стекла).

### Фосфатный метод определения магния

Фильтрат после отделения кальция (или после разрушения аммонийных солей) подкисляют соляной кислотой, выпаривают до объема 200—300 мл и прибавляют к нему, в зависимости от ожидаемого количества магния, от 10 до 30 мл 10% раствора фосфорной соли.<sup>1</sup> В раствор при сильном перемешивании добавляют по каплям 10% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (до запаха); после выпадения осадка прибавляют избыток аммиака (10 мл 25% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  на 100 мл раствора). Раствор сильно перемешивают и оставляют на ночь. При больших количествах аммонийных солей выпадение осадка сильно замедляется (магний склонен образовывать пересыщенные растворы), поэтому на следующий день раствор с осадком опять надо сильно перемешать и оставить стоять до просветления.

Осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза холодным 2,5% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  и растворяют на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте, подставив под воронку стакан, в котором производилось осаждение. Фильтр промывают горячей водой.

К полученному раствору объемом около 100 мл приливают 1—2 мл раствора фосфата и аммиак, как при первом осаждении. Осадок на этот раз выделяется значительно быстрее и может быть отфильтрован через 3—4 часа. Более длительное отстаивание требуется при малых количествах магния.

Отфильтрованный осадок промывают 2,5% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  до исчезновения реакции на хлор-ион в 10 каплях стекающей жидкости, подкисленных азотной кислотой.

К фильтрату после первого осаждения следует вновь прибавить фосфат и аммиак, перемешать и дать постоять, чтобы убедиться в полноте осаждения магния.

**Весовой метод.** Осадок с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель и медленно озоляют при хорошем доступе воздуха. После сгорания фильтра осадок прокаливают при 900—1000° в течение 20—30 мин.

Осадок должен быть чисто белым; сероватый осадок получается обычно при слишком быстром повышении температуры. Смачивание осадка 1—2 каплями  $\text{HNO}_3$ , осторожное выпаривание и повторное прокаливание способствуют образованию чистого пирофосфата магния.

Если осадок при прокаливании сплавляется — это свидетельствует о содержании в нем кальция, бария или неотмытых солей

<sup>1</sup> Можно применить фосфат аммония, двузамещенный фосфат натрия или двузамещенный натрийаммонийфосфат.

щелочных металлов; температура плавления их фосфатов значительно ниже, чем пирофосфата магния.

Осадок пирофосфата магния следует проверить на содержание марганца. Марганец также взвешивается в виде пирофосфата; иногда он частично окисляется до двуокиси при отстаивании осадка, сообщая пирофосфату магния коричневатый цвет.

Для определения марганца осадок пирофосфата растворяют в азотной кислоте и определяют марганец колориметрическим путем. Найденное количество  $MnO$  пересчитывают на  $Mn_2P_2O_7$  умножением его на коэффициент 2 и вычитают из веса  $Mg_2P_2O_7$ .

Переводный множитель  $Mg_2P_2O_7$  на  $MgO$  — 0,3623.

**Объемный метод.** Осадок фосфорномонийномагниевого соли отфильтровывают и промывают, как при весовом методе; полностью переносить осадок на фильтр нет надобности.

Стакан с приставшими частицами осадка и фильтр с осадком промывают 2—3 раза спиртом, переносят осадок вместе с фильтром в тот же стакан, где производилось осаждение магния, и прибавляют из бюретки 0,1 н. раствор  $HCl$  до полного растворения осадка. Избыток кислоты оттитровывают 0,1 н. раствором щелочи в присутствии метилового оранжевого. 1 мл 0,1 н. раствора  $HCl$  соответствует 0,002016 г  $MgO$ .

Содержание магния вычисляют по формуле

$$\% MgO = \frac{(V - V_1K) N 20,16}{a 10}$$

где  $V$  — объем кислоты, мл;  
 $V_1$  — объем щелочи, мл;  
 $K$  — соотношение реагирующих объемов щелочи и кислоты;  
 $N$  — нормальность кислоты;  
 $a$  — навеска, г.

**Колориметрический метод.** Магний при малом его содержании можно определить по фосфору. Если осадок фосфата магния невелик, его растворяют на фильтре в 10 мл горячей  $HNO_3$  (1 : 4) (необходимо строго соблюдать указанную кислотность). Затем промывают фильтр горячей водой так, чтобы количество раствора не превышало 40 мл. По охлаждению прибавляют 10 мл молибденового реактива А (стр. 127), доводят объем до 50 мл и сравнивают окраску со шкалой стандартов.

**Приготовление стандартного раствора**

0,1688 г однозамещенного фосфата калия растворяют в 100 мл воды, добавляют 5 мл конц.  $HNO_3$  и переносят в мерную колбу емкостью 500 мл, где разбавляют водой до метки. 1 мл этого раствора соответствует 0,1 мг  $MgO$ .

**Определение магния в виде оксихинолята**

Оксихинолин в аммиачном растворе осаждает магний в виде кристаллического бледножелтого осадка  $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 4H_2O$ . При

130—140° оксихинолят магния теряет воду и превращается в безводный оксихинолят  $Mg(C_9H_6ON)_2$ .

Осаждение производят в присутствии аммонийных солей, чтобы предотвратить образование гидроокиси магния. Слишком большие количества аммонийных солей, в особенности оксалата аммония, мешают осаждению магния. Поэтому при определении магния из общей навески большие количества аммонийных солей лучше разрушать.

**Ход анализа.** Слабокислый фильтрат после отделения кальция выпаривают до 150—200 мл, нагревают до 60—80° и при помешивании добавляют в него избыток 5% раствора оксихинолина в 2 н. растворе  $CH_3COOH$ , а затем аммиак до сильно щелочной реакции. При избытке реактива раствор над осадком окрашивается в желтый цвет. Оставляют осадок на час, фильтруют через пористый тигель № 3 или № 4 и промывают холодной водой. Тигель с осадком высушивают при 130—140° до постоянного веса.

Переводный множитель на  $MgO$  — 0,1291.

В этих условиях осаждается также и марганец.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ КАЛЬЦИЯ ПРИ ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ МАГНИЯ

При относительно большом содержании магния кальций выделяют в виде сульфата в присутствии спирта (стр. 164) или предварительно осаждают совместно с магнием в виде фосфата. В последнем случае осадок фосфатов переносят в стакан и растворяют в разбавленной серной или азотной кислоте, затем осторожно выпаривают с серной кислотой до паров. По охлаждению прибавляют 75% раствор спирта (из расчета 100 мл 75% спирта на 0,10 г  $MgO$ ) и оставляют на ночь. Осадок сульфата кальция отфильтровывают, промывают 75% спиртом и сушат. Затем его растворяют в небольшом количестве горячей разбавленной соляной кислоты, осаждают кальций из возможно меньшего объема в виде оксалата и прокалывают до окиси кальция.

Спиртовой фильтрат осторожно выпаривают до удаления спирта, разбавляют водой, прибавляют 1—2 мл раствора фосфата и переосаждают фосфат магния добавкой аммиака.

Можно также выделить кальций из прокаленного до постоянного веса осадка пиррофосфата магния. Для этого осадок растворяют в возможно меньшем количестве серной кислоты; если он плохо растворяется — добавляют азотную кислоту, затем выпаривают до паров серной кислоты и дальше поступают как описано выше. Найденное количество фосфата кальция вычитают из веса пиррофосфата магния.

Определением магния заканчивается анализ основной навески породы.

#### 4. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ:

При определении кальция и магния наиболее часты компенсирующие друг друга ошибки, происходящие от неудовлетворительного разделения обоих элементов. О разделении кальция и магния подробно говорилось на стр. 92. Кроме ошибок, допускаемых при осаждении кальция, малоопытные работники нередко слишком долго промывают оксалат кальция водой перед объемным определением; прошедший в раствор кальций затем опять выпадает в осадок и должен быть отфильтрован.

Ошибки в определении кальция могут происходить в результате увлечения кальция, в форме карбоната или фосфата, в осадок гидрооксидов алюминия и железа. Кроме того, окись кальция гигроскопична и поглощает углекислый газ, что может повлечь за собой увеличение веса конечной весовой формы окиси кальция.

При объемном определении ошибки могут происходить из-за того, что начинающие работники нередко не отмывают полностью оксалатов, и это приводит к преувеличенным результатам.

Кроме того, если оксалат аммония приливают не к подкисленному, а к аммиачному раствору соли кальция, то осадок оксалата кальция может содержать карбонаты и основные соли.

Нужно также учитывать, что при осаждении кальция имеет место и осаждение стронция и что при взвешивании определяют суммарное содержание этих металлов.

Ошибки при определении магния могут происходить за счет попадания в осадок магния марганца, бария и неотмытых солей щелочных металлов и за счет непостоянства состава осадка.

Если осадок магния не пересаживать, то при высоком содержании его ошибка может достигнуть 2% абс.

Ошибки возможны также в результате неполного осаждения магния вследствие склонности магнийаммонийфосфата давать пересыщенные растворы, в особенности при большом избытке аммонийных солей.

Избыток аммонийных солей может стать причиной неполного осаждения и при оксихинолиновом методе.

### VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Содержание закисного железа в силикатных породах определяется путем разложения навески плавиковой и серной кислотами в атмосфере углекислого газа. Наиболее удобным является разложение пробы в специальной платиновой колбочке, предложенной еще в 1913 г. Б. Г. Карловым; при отсутствии ее применяют более упрощенные приемы. Подробно эти методы изложены в разделе «Железо и его руды».

При анализе минералов, трудно разлагаемых плавиковой и серной кислотами (турмалин, сподумен, топаз), применяют разложение

пробы серной кислотой в запаянной трубке под давлением (стр. 389).

Как отмечалось на стр. 312, закисное железо может частично окисляться при растирании пробы и при ее хранении в растертом виде. Поэтому не следует применять тонкого измельчения, за исключением трудно разлагаемых пород; кроме того, измельчение должно производиться незадолго до определения. Эти предосторожности все же не исключают возможности окисления пробы до анализа.

При определении закисного железа необходимо учитывать следующие моменты (подробнее освещенные в разделе «Железо и его руды»).

1. Кислоты плавиковая и серная перед определением закиси железа должны быть обработаны перманганатом калия.

2. Органические вещества (кроме графита) окисляются при титровании и могут явиться причиной преувеличенных результатов. Бихромат калия окисляет органические вещества в значительно меньшей степени, чем перманганат калия.

3. В присутствии высших окислов марганца определение закиси железа невозможно.

4. Наличие фторидов ускоряет окисление двувалентного железа кислородом воздуха. Кроме того, в присутствии фторидов двувалентный марганец (имеющийся в пробе или введенный при титровании) окисляется перманганатом калия. Поэтому следует сейчас же после разложения и разбавления водой прибавлять борную кислоту, связывающую фтор в комплексный ион  $[BF_4]^-$ .

5. Слишком длительное кипячение и выпаривание раствора приводят к частичному окислению двувалентного железа серной кислотой. Если при разбавлении раствора водой наблюдается сильное разогревание, что служит признаком чрезмерного повышения концентрации кислоты, определение следует повторить.

6. Присутствие разлагаемых сульфидов повышает результаты для закиси железа. Это влияние особенно сказывается при разложении в запаянной трубке, так как при разложении в токе углекислого газа большая часть сероводорода улетучивается. Применение сульфата меди при определении закисного железа в присутствии сульфидов — см. стр. 316.

7. Ванадий, находящийся в пробе в виде трехвалентного, окисляется до пятивалентного при титровании перманганатом калия.

Полученное содержание закисного железа пересчитывают на окись железа и вычитают из общего содержания окиси железа. Для пересчета на  $Fe_2O_3$  найденную величину  $FeO$  умножают на 1,11. Для упрощения удобнее рассчитывать результаты титрования на  $Fe_2O_3$  и для получения  $FeO$  вычитать десятую часть этой величины.

Пример. Получено 12,31%  $Fe_2O_3$ ; отсюда  $FeO = 12,31 \cdot 1,11 = 11,08\%$ .

## VIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА И ДВУОКСИ ТИТАНА

В лаборатории ВСЕГЕИ принято определять общее содержание железа и двуокиси титана из навески для определения закисного железа, если титрование производилось перманганатом калия.

Раствор после определения закисного железа выпаривают до удаления большей части серной кислоты; по охлаждении разбавляют водой, нагревают до растворения основных солей и прибавляют перманганат калия до розовой окраски, чтобы окислить органические вещества, которые могли попасть из воздуха. Затем железо и титан определяют как указано на стр. 90.

Методы определения железа подробно разобраны в разделе «Железо и его руды». Здесь мы только перечислим основные источники ошибок при определении общего содержания железа в силикатах:

1) присутствие ванадия, вызывающее преувеличенные результаты для железа;

2) неполное восстановление железа сероводородом из раствора с повышенной кислотностью; содержание свободной серной кислоты не должно превышать 2—3%;

3) потеря железа при сплавлении (стр. 79), в виде хлорного железа при слишком высокой температуре подсушивания кремневой кислоты; преувеличенные результаты могут получиться из-за примесей железа в реактивах, в особенности кислотах, если не ставился холостой опыт.

При определении двуокиси титана наиболее существенными источниками ошибок являются:

1) неполное удаление фтора (при разложении навески плавиковой и серной кислотами), вызывающее пониженные результаты;

2) присутствие ванадия, усиливающего окраску; отделение ванадия необходимо;

3) обесцвечивание окрашенного перекисного титанового комплекса, приготовленного для колориметрирования; для предупреждения подобной ошибки следует добавить к раствору 1—2 капли  $H_2O_2$  непосредственно перед колориметрированием.

Если к испытуемому раствору для подавления окраски железа добавлялась фосфорная кислота, необходимо прибавить такое же количество ее к стандартному раствору, так как присутствие ее несколько ослабляет окраску.

## IX. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Определение щелочных металлов заключается в выделении и определении суммы их хлоридов или сульфатов с последующим раздельным определением калия и натрия.

При всех методах определения суммы щелочных металлов остальные компоненты породы выделяются в осадок. Конечный фильтрат, содержащий, кроме щелочных металлов, только соли аммония, выпаривается, и после удаления аммонийных солей остаток переводится в хлориды или сульфаты.

При анализе силикатов наиболее универсальным методом разложения пробы является спекание со смесью карбоната кальция и хлорида аммония. Разложение силиката плавиковой и серной кислотами требует много времени, но этот метод позволяет увеличивать навеску и определять из одной навески большую часть компонентов породы. В редких случаях, для трудно разлагаемых минералов, применяют сплавление пробы с борным ангидридом или с фторидом аммония.

В 1943 г. А. К. Бабко [2, 6] предложил ускоренный метод определения щелочных металлов, основанный на разложении породы плавиковой кислотой с последующей обработкой окисью кальция.

Метод дает хорошие результаты и по скорости превосходит все предыдущие; несколько ограничивает его применение то, что не все силикатные минералы разлагаются одной плавиковой кислотой.

При определении щелочных металлов следует по возможности избегать применения стеклянной посуды, в особенности для выпаривания растворов. Выпаривание проводят в платиновой, кварцевой или фарфоровой посуде. Для прокаливания солей щелочных металлов следует применять только платиновую посуду, так как поверхность фарфорового или кварцевого тигля при этом раздается.

Реактивы должны быть проверены на содержание щелочных металлов.

При выполненных анализах или если сумма хлоридов или сульфатов щелочных металлов не превышает нескольких десятых долей процента обычно можно ограничиться определением суммарного содержания щелочных металлов. Вес хлоридов или сульфатов пересчитывают на окислы: средний множитель для пересчета хлоридов на сумму  $K_2O + Na_2O$  равен 0,58, сульфатов — 0,49. Если на основании минералогического состава следует ожидать значительного преобладания одного из щелочных металлов, лучше применить переводный множитель для этого элемента: NaCl на  $Na_2O$  — 0,5303; KCl на  $K_2O$  — 0,631;  $Na_2SO_4$  на  $Na_2O$  — 0,4364;  $K_2SO_4$  на  $K_2O$  — 0,5405. В этом случае при записи результатов анализа делается соответственная пометка, например:  $K_2O + Na_2O$  (в пересчете на  $K_2O$ ) = 3,54%.

При раздельном определении щелочных металлов в рядовых анализах литий, кроме специальных случаев, в расчет не принимается; обычно определяют содержание калия, а содержание натрия дается по разности (расчет см. стр. 112).

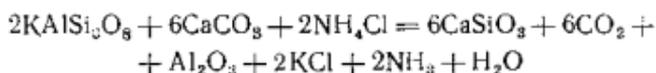
В редких случаях определяют натрий прямым путем.

Удовлетворительные результаты могут быть получены определением щелочных металлов методом пламенной фотометрии. Мы не включаем описания этого метода, поскольку массовое изготовление необходимых светофильтров и установки в целом еще не организовано.

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

### Разложение пробы спеканием с карбонатом кальция и хлоридом аммония

При спекании тонкоизмельченного порошка породы со смесью карбоната кальция и хлорида аммония кремнезем образует силикат кальция. Щелочные металлы при этом переводятся в хлориды, а другие элементы — в окислы или карбонаты. Примерная схема реакции такова



Спекание лучше производить в специальном пальцеобразном платиновом тигле, имеющем длину 7 см, верхний диаметр 1,6 см и нижний 1,3 см. Спекание можно проводить и в обыкновенном вместительном платиновом тигле. Для предупреждения возгонки хлоридов тигель вставляют в прорез асбестового картона и нагревают только нижнюю часть тигля.

При спекании должен получиться плотный спек; если масса имеет вид порошка, то значит температура спекания была недостаточно высока. При большом содержании железа масса иногда сплавляется и сплав не разлагается водой. В этих случаях надо прибавлять больший избыток карбоната кальция или применять кислотный метод разложения пробы. Неполное разложение имеет место также при анализе некоторых слюд, не поддающихся растиранию и потому не образующих достаточно тесной смеси с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . В этих случаях навеску слюды следует предварительно прокалить при высокой температуре; она делается хрупкой и может быть растерта с применяемыми реагентами.

При анализе некоторых огнеупорных глин получается не разлагаемая водой цементированная масса; при этом также помогает прибавление большего избытка карбоната кальция.

**Ход анализа.** Навеску 0,5 г растирают в агатовой ступке с равным количеством возгонного хлорида аммония, затем прибавляют примерно 3,5 г свободного от щелочных металлов карбоната кальция и еще раз тщательно растирают. Смесь переносят в сухой чистый тигель, на дно которого насыпают немного карбоната кальция. Ступку «смывают» растиранием небольшого количества карбоната кальция, который тоже сыпают в тигель. Все эти операции сле-

дует проводить над листом глянцевитой бумаги. После этого тигель закрывают крышкой, укрепляют в слегка наклонном положении в отверстии листа асбестового картона так, чтобы последний приходился на половине длины тигля, и нагревают над небольшим пламенем горелки. Почти тотчас же начинается выделение аммиака по реакции



Если при нагревании появляется белый дымок, то это означает, что хлорид аммония улетучивается, не успев прореагировать с карбонатом кальция, и нагрев следует уменьшить. Через 10—15 мин. выделение аммиака заканчивается; с этого момента постепенно усиливают нагревание, доводят его до сильного накаливания нижней части тигля и держат при этой температуре около 40 мин.

Можно спекать и в тигельной печи, накрытой асбестовым листом с прорезами для одного или нескольких тиглей. Заряженные тигли вставляют в холодную печь и включают ее, следя, чтобы разогревание происходило не слишком быстро (отсутствие белого дыма). Заканчивать спекание в печи можно только если она даст температуру 900—1000°; при пользовании печью с более слабым нагревом спекание приходится заканчивать на горелке или лампе Бартеля.

По охлаждении спекшуюся массу переносят в платиновую или фарфоровую чашку или фарфоровый стакан. Обыкновенно спек легко отстает от тигля; помогает легкое и осторожное постукивание о тигель пальцем или деревянным предметом. Если извлечь таким образом спек не удается, то наливают в тигель горячей воды и дают постоять при нагревании в течение нескольких минут. Спек рассыпается и может быть перенесен в чашку. Нагревают чашку с залитым водой спеком на водяной бане или плитке, раздавливая комочки палочкой с пестикообразным утолщением до полного распада твердых кусочков. Отфильтровывают осадок и промывают его горячей водой. Хлориды щелочных металлов легко отмываются и поэтому не следует расходовать много воды на промывание. Объем водной вытяжки вместе с промывными водами не должен превышать 150—200 мл.

Нерастворимый остаток смывают в ту же чашку и растворяют в кислоте (соляной, а если хотят использовать навеску для определения марганца — в азотной). Растворение остатка должно быть полным и на дне чашки не должно оставаться хрустящих частей породы. Иногда остается маленький темноокрашенный остаток, представляющий собой трудно спекаемый и не содержащий щелочных металлов рудный минерал (хромистый или титанистый железняк).

К фильтрату, нагретому до 70—80°, прибавляют 2 капли раствора хлорида бария, если порода содержала значительное количество серы, затем аммиак до сильного запаха и раствор

карбоната аммония, не содержащего щелочных металлов. Жидкость доводят до кипения и кипятят до перехода аморфного осадка в плотный кристаллический. Нагревание надо производить при частом помешивании раствора, так как иначе, вследствие оседания на дно осадка карбоната кальция, могут произойти толчки и выбрасывание раствора. Кипячение необходимо, чтобы удалить избыточную угольную кислоту и уменьшить в растворе до минимума количество бикарбоната кальция.

Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. При высоком содержании щелочных металлов или в присутствии лития осадок смывают с фильтра, растворяют в разбавленной соляной кислоте и пересаживают аммиаком и карбонатом аммония.

Фильтрат (или соединенные фильтраты) выпаривают в большой платиновой или фарфоровой чашке; если применяют фарфоровую чашку, то выпаривают до небольшого объема и затем переносят в платиновую, где выпаривают досуха. Сухой остаток осторожно прокалывают до полного удаления солей аммония, по охлаждению растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют 0,5—1 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (не содержащего щелочных металлов). Раствор оставляют в теплом месте на час, затем отфильтровывают осадок через маленький плотный фильтр, собирая фильтрат в маленький стаканчик. Промывание ведут горячей водой, содержащей немного оксалата аммония. Убедившись в том, что раствор прозрачен, переносят его в маленькую платиновую чашку и, выпарив досуха, осторожным прокалыванием удаляют избыток оксалата аммония. Остаток по охлаждению растворяют в малом количестве воды, добавляя несколько капель соляной кислоты, чтобы перевести образовавшиеся карбонаты в хлориды, снова выпаривают досуха и растворяют в нескольких миллилитрах воды. Если при этом остается небольшой остаток от несгоревшего угля, раствор фильтруют через небольшой фильтр во взвешенную платиновую чашку. При значительном осадке угля фильтровать раствор не следует, так как при этом адсорбируются соли щелочных металлов. Выгорание угля достигается повторным смачиванием осадков соляной кислотой и слабым прокалыванием. При большом содержании солей щелочных металлов прокалывание может сопровождаться растрескиванием кристаллов и, следовательно, возможны потери. В этих случаях начинают осторожно подсушивать выпаренный досуха остаток на слабом огне, покрыв чашку стеклом; кристаллики хлорида натрия откаивают от стекла (в крайнем случае их можно смахнуть кисточкой в чашку). Остаток не следует прокалывать длительно и при очень высокой температуре, так как хлориды щелочных металлов летучи; прокалывают на голом огне, непрерывно перемешая горелку под чашкой, до плавления хлоридов. По охлаждению чашку взвешивают. После взвешивания соль растворяют в небольшом количестве воды. Если осадок хлоридов расплывается при стоянии, то это свидетельствует о наличии лития или неполном отделении кальция.

### Разложение пробы плавиковой и серной кислотами

Породу разлагают плавиковой и серной кислотами, после чего удаляют кислоты выпариванием. Затем действием аммиака и карбоната аммония выделяют полуторные окислы и кальций. После удаления аммонийных солей магний осаждают спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония, баритовой водой или оксихинолином. Достоинством первого варианта является то, что в раствор не вводятся посторонние соли, что особенно ценно при малом количестве материала, так как позволяет определить из этой навески и другие компоненты. Однако магний при высоком содержании удаляется с трудом; кроме того, осадок карбонатов в спиртозном растворе частично увлекает литий.

Щелочные металлы взвешивают в виде хлоридов или сульфатов. Если желателен перевод в хлориды — добавляют хлорид бария перед осаждением карбонатом аммония или баритовой водой. Хлориды щелочных металлов не следует прокалывать при температуре выше темнокрасного каления. Прокаливание сульфатов должно вестись при высокой температуре или с добавкой карбоната аммония, чтобы перевести кислые соли и пиросульфаты калия и натрия в средние соли.

**Ход анализа.** Навеску 0,5—1 г<sup>1</sup> помещают в платиновую чашку, смачивают 0,5 мл конц.  $H_2SO_4$  и приливают 10 мл HF. При высоком содержании железа для лучшего разложения навеску сначала обрабатывают 5—10 мл HCl. Чашку нагревают на теплой плитке или некипящей водяной бане, иногда перемешивая шпателем. По разложении породы нагревание усиливают и выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое чашки перемешивают; если обнаруживаются неразложившиеся хрустящие частицы, чашку охлаждают, добавляют 5—6 мл HF и повторяют разложение. Затем чашку нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты. Остаток кипятят с небольшим количеством воды и, не фильтруя, приступают к осаждению карбонатом аммония.

Полное удаление серной кислоты представляет большие преимущества при дальнейшем удалении аммонийных солей; однако имеются данные, что при высоком содержании щелочных металлов последние могут частично адсорбироваться осадком. Поэтому в таких случаях к остатку прибавляют 1—2 мл HCl, дают постоять раствору 10—15 мин., затем выпаривают его почти досуха, разбавляют горячей водой и нагревают до растворения солей.

Полученный тем или иным путем кислый раствор нейтрализуют до слабокислой реакции аммиаком, нагревают до кипения, прибавляют небольшой избыток аммиака и карбонат аммония. Раствор кипятят, фильтруют в горячем состоянии, промывают несколько раз

<sup>1</sup> При малом содержании щелочных металлов навеска может быть увеличена.

водой, содержащей немного хлорида аммония, осадок смывают в чашку (или стакан), растворяют в соляной кислоте и пересаживают аммиаком с карбонатом аммония. Новый осадок отфильтровывают и промывают. Соединенные фильтраты выпаривают в платиновой чашке досуха (в чашку фильтрат подливается по мере испарения), а аммонийные соли удаляют прокаливанием.

При большом количестве аммонийных солей (в особенности сульфата аммония) разложение их часто сопровождается толчками и растрескиванием солей, что может повести к потерям. В этих случаях можно рекомендовать такой прием: выпаренный остаток в чашке накрывают фильтром, по диаметру близким к диаметру чашки, и нагревают. Брызги и крупинки солей остаются на фильтре. По удалении воды разрушение аммонийных солей протекает спокойно; фильтр постепенно обугливается, затем озоляется.

**Выделение магния спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония.** Остаток после удаления аммонийных солей растворяют в 10—20 мл воды и к раствору прибавляют равные объемы спирта и спиртово-аммиачного раствора карбоната аммония. Магний осаждается в виде кристаллического осадка двойного карбоната магния и аммония; одновременно с магнием осаждаются и остатки кальция. Осадок оставляют на 2—3 часа, часто перемешивая его; выпадающий вначале объемистый осадок переходит в мелкий кристаллический. Осадок отфильтровывают через небольшой фильтр, промытый раствором осадителя, и промывают его тем же осадителем. Фильтрат осторожно выпаривают на некипящей водяной бане, сухой остаток слабо прокалывают, растворяют в небольшом количестве воды, отфильтровывают нерастворимый остаток (если он есть) и промывают его водой. Если осадок значителен, а содержание солей щелочных металлов велико, его растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают досуха и повторяют осаждение. Раствор снова выпаривают досуха во взвешенной платиновой чашке, прибавив несколько капель серной кислоты, остаток прокалывают, прибавляют сухого карбоната аммония для перевода пиросульфатов в средние соли, нагревают и снова прокалывают. Взвешивают сумму сульфатов щелочных металлов. Осадок для контроля чистоты растворяют в небольшом количестве воды: он должен полностью раствориться, в противном случае его освобождают от примесей повторным фильтрованием и выпариванием.

Если содержание алюминия и железа невелико, первое осаждение аммиаком и карбонатом аммония можно опустить и сразу осаждают спиртово-аммиачным осадителем.

Если желают определить сумму щелочных металлов в виде хлоридов, то после первого удаления аммонийных солей к подкисленному раствору прибавляют 0,5—1 мл 2% раствора  $BaCl_2$ . Избыток бария затем удаляется вместе с магнием. Разумеется, перед последним прокаливанием во взвешенной чашке остаток смачивают соляной кислотой.

**Выделение магния баритовой водой.** Перед осаждением аммиаком и карбонатом аммония раствор подкисляют 2—3 каплями HCl и прибавляют к нему хлорид бария; избыток последнего осаждается вместе с кальцием и алюминием при дальнейшем осаждении аммиаком и карбонатом аммония, а магний удаляется из фильтрата баритовой водой. При достаточном избытке баритовой воды на поверхности образуется пленка карбоната бария. Раствор нагревают, выпаривают досуха (полезно дать постоять), затем разбавляют горячей водой, добавляя карбонат аммония, нагревают и фильтруют. Фильтрат выпаривают досуха, удаляют аммонийные соли, разбавляют небольшим количеством воды и пробуют карбонатом аммония на полноту удаления бария.

Определение суммы хлоридов щелочных металлов производят как описано на стр. 104.

**Выделение магния оксихинолином.** Фильтрат после осаждения карбонатом аммония и аммиаком выпаривают до небольшого объема, нагревают до 60—70° и осаждают магний раствором оксихинолина (стр. 95). Фильтрат от осадка оксихинолята магния выпаривают досуха и осторожным прокаливанием удаляют аммонийные соли и органическое вещество. Остаток смачивают соляной или серной кислотой и определяют сумму щелочных металлов, как описано на стр. 104.

#### Реактивы

1. *Карбонат кальция*, проверенный на содержание щелочных металлов. Очистка его — см. стр. 61. Можно применять чистый исландский шпат (проверенный).

2. *Хлорид аммония* — возогнанный.

3. *Карбонат аммония* — насыщенный раствор. Перегнанный аммиак насыщают углекислым газом до выпадения осадка и добавляют равный объем аммиака.

4. *Карбонат аммония* — спиртово-аммиачный раствор. Приготовление — см. стр. 62.

5. *Баритовая вода* — насыщенный раствор гидроокиси бария, может быть заменена гидроокисью кальция.

6. *Оксихинолин* — 5% раствор в 2 и.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

#### Разложение пробы плавиковой кислотой с осаждением гидроокисью кальция (ускоренный метод)

Поруду разлагают плавиковой кислотой при упаривании досуха. Образующиеся фтористые и кремнефтористые соединения связывают обработкой сухого остатка раствором гидроокиси кальция. Щелочные металлы извлекаются из осадка и переходят в раствор. После удаления кальция сумму щелочных металлов определяют в виде сульфатов или хлоридов. Успех определения всецело зависит от полноты извлечения щелочных металлов из осадка.

**Ход анализа.** Навеску 0,5 г тонкорастертой пробы помещают в платиновую чашку, смачивают водой, заливают 5—10 мл HF,

тщательно перемешивают платиновым шпателем или толстой проволокой и нагревают на водяной бане до полного разложения, по временам повторяя перемешивание. Если в конце упаривания остаются неразложившиеся частички, то обработку плавиковой кислотой повторяют.

После разложения силиката выпаривают плавиковую кислоту досуха, сухой остаток заливают 30—40 мл горячей дистиллированной воды, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина и небольшими порциями при перемешивании всыпают постепенно свежерокаленную окись кальция до появления устойчивой розовой окраски индикатора. При этом надо иметь в виду, что окраска развивается постепенно и не следует спешить с прибавлением новых порций окиси кальция. Затем добавляют еще 0,4—0,5 г СаО. Общий расход окиси кальция обычно равен 1—1,2 г. Чашку закрывают часовым стеклом и выдерживают 2 часа на кипящей водяной бане, возможно чаще перемешивая содержимое; избыток жидкости в чашке пополняют горячей водой до первоначального уровня.

Добавляют в чашку бумажную массу, тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр с белой лентой, возвращая первые мутные порции фильтрата обратно на фильтр. Осадок на фильтре промывают 7—8 раз горячим разбавленным раствором гидроокиси кальция (если в фильтрате образуется муть, на это не следует обращать внимания). К подогретому фильтрату приливают 3—4 мл насыщенного раствора карбоната аммония для выделения кальция.

Дальше действуют одним из двух способов.

1. Осаждение карбонатом аммония производят в фарфоровой чашке, жидкость вместе с осадком упаривают досуха на водяной бане, затем нагревают чашку с остатком 15—20 мин. для перевода осадка карбоната кальция в зернистую форму. В чашку приливают немного предварительно прокипяченной и охлажденной воды, омывая при этом стенки чашки. Жидкость фильтруют через маленький плотный фильтр и фильтрат собирают в небольшую платиновую чашку. Чашку и осадок на фильтре промывают 5—6 раз холодной водой, свободной от углекислого газа.

2. В лаборатории ВСЕГЕИ после прибавления к фильтрату раствора карбоната аммония смесь кипятят 5 мин., фильтруют в платиновую чашку, выпаривают досуха и нагреванием удаляют аммонийные соли. Остаток растворяют в минимальном количестве горячей воды, прибавляют 0,5—1 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и оставляют на 1 час в теплом месте. Затем фильтруют в платиновую чашку, промывают горячей водой, выпаривают досуха и осторожно нагревают для удаления аммонийных солей. Затем остаток растворяют в горячей воде и фильтруют во взвешенную платиновую чашку.

К полученному раствору прибавляют несколько капель соляной или серной кислоты для перевода щелочных металлов из карбонатов в хлориды или сульфаты. Выпаривают раствор досуха и хло-

риды осторожно оплавляют; если определяют сумму щелочных металлов в виде сульфатов, то нагревают на сильном огне до затвердевания расплавленной массы или повторно нагревают с сухим карбонатом аммония до постоянного веса.

Взвешивают сумму хлоридов или сульфатов щелочных металлов. Если взвешенный осадок не полностью растворяется в воде, то нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают, прокаливают и взвешивают в той же чашке; привес вычитают из суммы хлоридов или сульфатов.

Необходимо параллельно вести колостую пробу со всеми применявшимися реактивами.

#### Реактивы

1. *Оксид кальция* — свежепрокаленная. Приготавливается длительным прокаливанием в платиновом тигле карбоната кальция, свободного от щелочных металлов.

2. *Гидроксид кальция* — свежеприготовленный раствор 0,5 г CaO в 1 л дистиллированной воды.

3. *Карбонат аммония* — насыщенный водный раствор.

4. *Оксалат аммония* — насыщенный водный раствор.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ

Калий чаще всего определяют прямым путем; содержание натрия дается по разности.

Наиболее употребительным методом определения калия до недавнего времени являлся хлороплатинатный; он может быть с успехом заменен дипикриламионатным или хлоратным методом. Менее точен кобальтинитритный метод. Описание хлоратного метода см. на стр. 198.

### Хлороплатинатный метод определения калия

Метод основан на нерастворимости хлороплатината калия ( $K_2PtCl_6$ ) в спирте; соответствующая натриевая соль растворима.

Конечное определение калия производится по весу платины, выделенной из отфильтрованного осадка  $K_2PtCl_6$ . Следует решительно предпочесть способ взвешивания платины часто рекомендуемому способу взвешивания высушенного хлороплатината калия, так как в последнем случае источников ошибок значительно больше и они труднее устранимы. Часто приводимое возражение, что этот метод отнимает много времени, неверно.

Выделение платины удобно производить восстановлением хлороплатината муравьинокислым натрием; если применяется муравьинокислый аммоний, для полного выделения платины раствор следует подщелочить.

Следует помнить, что хлороплатинат аммония ведет себя так же, как хлороплатинат калия, и что аммиак и соли аммония являются

главным источником ошибок в определении калия. Вся работа с хлороплатинатами (до выделения платины) должна вестись в комнате, где в воздухе заведомо нет паров аммиака и солей аммония; никоим образом нельзя проводить ее в комнате, где работают с аммиаком. Применяемые для фильтрования хлороплатината фильтры должны быть предварительно промыты горячей водой, так как опыт показал, что при хранении они нередко адсорбируют из воздуха аммонийные соли.

Если есть подозрение, что осадок содержит хлороплатинат аммония, следует выпарить его с царской водкой, а затем с соляной кислотой на некипящей водяной бане, причем соль аммония нацело разрушается.

Ход анализа. Прокаленные сульфаты или хлориды щелочных металлов растворяют в нескольких миллилитрах воды, переводят в небольшую фарфоровую или кварцевую чашку, после чего к раствору прибавляют рассчитанное количество 10% раствора  $H_2PtCl_6$ , достаточное для перевода в хлороплатинат не только калия, но и натрия. В табл. 1 приведены данные для вычисления объема осадителя. Если вес суммы хлоридов больше 0,1 г, можно довести раствор до определенного объема в мерной колбе и взять аликвотную часть его.

ТАБЛИЦА 1

Расчет количества  $H_2PtCl_6$ 

Вес хлоридов, г	Требуется 10% раствора $H_2PtCl_6$ , мл	Вес сульфатов, г	Требуется 10% раствора $H_2PtCl_6$ , мл
<0,005	0,2	<0,005	0,15
0,005—0,010	0,3	0,005—0,010	0,3
0,010—0,015	0,5	0,010—0,015	0,4
0,015—0,020	0,7	0,015—0,020	0,6
0,020—0,025	0,9	0,020—0,025	0,7
0,025—0,030	1	0,025—0,030	0,9
0,030—0,035	1,2	0,030—0,035	1
0,035—0,040	1,4	0,035—0,040	1,2
0,040—0,050	1,7	0,040—0,050	1,5
0,050—0,060	2	0,050—0,060	1,8
0,060—0,070	2,5	0,060—0,070	2
0,070—0,080	3	0,070—0,080	2,3
0,080—0,090	3,2	0,080—0,090	2,6
0,090—0,100	3,5	0,090—0,100	2,9
0,100—0,110	4	0,100—0,110	3,2
0,110—0,120	4,2	0,110—0,120	3,5
0,120—0,130	4,5	0,120—0,130	3,8

Раствор выпаривают на некипящей водяной бане (например стакан с горячей водой) почти досуха; если осадок пересушить,  $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  может потерять кристаллизационную воду и будет плохо растворяться в спирте. Если раствор выпарен досуха, при-

бавляют воду и выпаривают его до густого сиропа так, чтобы масса при охлаждении закристаллизовалась. Работа должна вестись в отсутствие аммиака и аммонийных солей.

Сиропообразную массу по охлаждению обрабатывают 80—85% спиртом и осадок растирают стеклянной палочкой с пестикообразным утолщением. Раствор должен иметь желтый цвет; если он бесцветен, то это означает, что платинохлористоводородной кислоты добавлено недостаточно. В этом случае надо удалить спирт выпариванием на некипящей бане, остаток смочить 2—3 каплями царской водки, снова выпарить, смочить соляной кислотой, выпарить еще раз, добавить платинохлористоводородную кислоту и повторить выпаривание и обработку спиртом.

Хлороплатинат натрия растворяют в спирте, раствор декантируют через маленький фильтр, предварительно промытый кипящей водой для удаления возможных следов аммонийных солей и затем смоченный спиртом. Остаток в чашке растирают с новой порцией спирта и сливают раствор на фильтр; эту операцию повторяют, пока остаток в чашке не станет золотисто-желтым (цвет  $K_2PtCl_6$ ), оранжевые крупинки хлороплатината натрия не исчезнут, а стекающий раствор не будет бесцветным. При большом содержании натрия, особенно при работе с сульфатами, иногда остается белый осадок натриевой соли; на него не следует обращать внимания.

Осадок на фильтре и в чашке растворяют в горячей воде, собирая раствор в ту же чашку; нагревают на водяной бане и прибавляют несколько крупинок сухого муравьинокислого натрия. Начинается реакция восстановления хлороплатината с выделением серовато-черного осадка платины. Если содержание калия велико, реакция идет бурно; для предотвращения потери платины чашку надо покрыть стеклом и муравьинокислую соль прибавлять постепенно. Раствор выпаривают досуха, чтобы выделившаяся металлическая платина собралась в легко фильтруемый осадок, сухой остаток обрабатывают горячей водой, подкисляют соляной кислотой и отфильтровывают платину через маленький фильтр. Платину промывают водой, собирая фильтрат в небольшой стакан и следя за тем, чтобы он был прозрачен и бесцветен. Если платина проходит частично через фильтр, при промывании прибавляют немного хлорида аммония.

Иногда платина плотно пристает к чашке. В этих случаях ее растворяют в небольшом количестве царской водки, выпаривают раствор, смачивают остаток соляной кислотой и снова выпаривают на некипящей бане; затем прибавляют 1—2 мл горячей воды и выделяют платину прибавлением нескольких крупинок муравьинокислого натрия. Осадок обрабатывают так же, фильтруют и присоединяют к основному осадку. Платина плотно пристает к стенкам, если употребляются чашки с потертой глазурью или плохо вымытые и если применяется слишком сильное нагревание.

Фильтр с платиной озоляют во взвешенном фарфоровом тигле. Сильное прокаливание излишне.

Вес платины, умноженный на 0,7614, дает вес  $KCl$ , а умноженный на 0,8927 — вес  $K_2SO_4$ . Полученное количество калиевой соли вычитают из веса хлоридов или сульфатов; разность представляет вес натриевой соли. Отсюда вычисляют содержание  $K_2O$  и  $Na_2O$ : вес платины, умноженный на 0,4810, дает вес  $K_2O$ , вес  $NaCl$ , умноженный на 0,5303, дает  $Na_2O$ .

Все остатки, содержащие платину, собираются для регенерации.

#### Реактивы

1. Платинохлористоводородная кислота — 5% раствор (по платине). 13,25 г  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  растворяют в воде, добавляют 1—2 мл хлорной воды и разбавляют водой до 100 мл.
2. Спирт — 80—85% раствор.

#### Дипикриламиновый метод определения калия

Метод основан на малой растворимости дипикриламната калия при относительно высокой растворимости дипикриламната натрия и особенно магния. Дипикриламнат аммония трудно растворим в воде.

Осаждение калия производят 9% (приблизительно 0,2 н.) водным раствором дипикриламната магния. Реактив достаточно легко регенерируется.<sup>1</sup>

Некоторым неудобством является необходимость принятия ряда предосторожностей при работе с дипикриламином (стр. 65). Как показывает многолетний опыт, при соблюдении надлежащих предосторожностей работа с дипикриламином совершенно безопасна.

**Ход анализа.**<sup>2</sup> Осадок хлоридов или сульфатов щелочных металлов растворяют в возможно малом количестве воды, переносят из платиновой чашки в стаканчик объемом 50 мл и выпаривают на водяной бане примерно до объема 1—2 мл.<sup>3</sup>

Стаканчик слегка подогревают и прибавляют 5 мл свежотфильтрованного горячего 9% раствора дипикриламната магния. После первых же капель реактива появляется оранжево-красный осадок, который при дальнейшем прибавлении реактива растворяется. Через 15—30 мин., а в случае большого количества калия сразу же, выпадает темнокрасный кристаллический осадок. Если после приливания 5 мл реактива сразу выпадает кристаллический осадок, что показывает на присутствие более 0,01 г  $K_2O$ , то добавляют еще 5—10 мл горячего раствора осадителя.

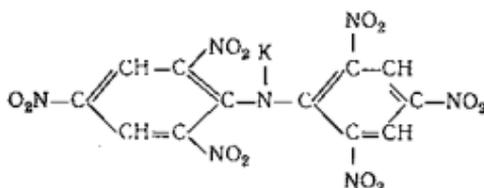
<sup>1</sup> Синтез и регенерация дипикриламина (сокращенно ДПА) описаны на стр. 63.

<sup>2</sup> Составлено М. Н. Соколовой.

<sup>3</sup> Если известно, что исследуемый раствор содержит много калия, то можно осаждать его из более разбавленного раствора (хорошие результаты получаются при концентрации не ниже 0,5 мг  $K_2O$  в 1 мл в конечном растворе после прибавления реактива).

Выпавший осадок на следующий день отфильтровывают через пористый стеклянный тигель № 3. Смывают со стакана и промывают осадок в тигле водой, насыщенной дипикриламином калия. Осадок отсасывают и сушат при 100—105° до постоянного веса. Если осадка выпало совсем ничтожное количество, то лучше его отфильтровать через двое суток.

Дипикрилат калия отвечает формуле  $C_{12}H_4O_{12}N_7K$



Переводный множитель на  $K_2O$  — 0,09867.

Примечания. 1. Аммоний, так же как и калий, дает с дипикрилатом магния соль, мало растворимую в воде; поэтому при осаждении калия и фильтровании осадка в воздухе лаборатории не должно быть аммиака и аммонийных солей.

2. Тигли с пористым дном после работы обычно промывают горячей водой. После многократного употребления фильтрующие пластинки иногда забиваются и фильтрование идет очень медленно. В таком случае тигли кипятят в фарфоровом стакане с раствором перманганата калия в течение 3—4 час., после чего промывают разбавленными щавелевой и серной кислотами, затем водой.

### Кобальтинитритный метод определения калия

Калий осаждают из раствора в виде кобальтинитрита калия-натрия  $K_2Na[Co(NO_2)_6]$  осадок взвешивают после высушивания.

Метод уступает в точности приведенным выше и длительнее дипикрилатного.

Ход анализа.<sup>1</sup> Хлориды или сульфаты щелочных металлов растворяют в 5—10 мл воды, переносят раствор в фарфоровую чашку диаметром 7—8 см, добавляют несколько капель 15% раствора  $CH_3COOH$  и выпаривают до возможно меньшего объема. Затем прибавляют по каплям при постоянном перемешивании раствор кобальтинитрита натрия, пока не прекратится образование желтого осадка и жидкость над ним не побуреет.

После 10-12-часового стояния раствор сливают с осадка в небольшой стакан и сохраняют, а к осадку прибавляют новую порцию осадителя (несколько меньше, чем в первый раз). Содержимое чашки выпаривают при перемешивании на водяной бане до сиропообразной консистенции, добавляя во время выпаривания дважды по 1 мл 15% раствора  $CH_3COOH$ . Сиропообразная масса по охлаждению не должна затвердевать.

В чашку прибавляют для растворения избытка кобальтинитрита натрия 5 мл воды и оставляют стоять 1 час при частом перемешивании. Затем раствор, отлитый заранее в стаканчик, и раствор с осадка отфильтровывают через тигель с пористым дном и промывают холодной водой, пока стекающая жидкость не станет бесцветной. Во время промывания следует избегать просасывания воздуха через осадок, так как это способствует его растворению. По окончании

<sup>1</sup> О. М. Косман. Ж. Прикл. хим. 6, № 2, 263 (1933).

промывания жидкость с осадка тщательно отсасывают и тигель с осадком сушат 1—2 часа при 110°.

Высушенный осадок должен иметь желтый цвет. Бурая окраска указывает на неполноту отмывания кобальтинитрата натрия; в этом случае определение надо повторить, обратив особое внимание на размешивание осадка с водой и его промывание.

При малом содержании калия можно исключить повторную обработку раствором кобальтинитрата и выпаривание до сиропообразного состояния. В этом случае осадок от первого осаждения после отстаивания и размешивания фильтруют через тигель с пористым дном, промывают водой, содержащей немного осадителя, затем чистой водой.

Переводный множитель на KCl — 0,3285, на K<sub>2</sub>O — 0,2074.

Приготовление реактива — см. стр. 62.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАТРИЯ

Обычно содержание натрия определяют по разности. Прямое определение основано на его осаждении в виде тройной соли уксуснокислого уранил-цинк-натрия  $(\text{UO}_2)_3\text{ZnNa}(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Определению не мешают аммонийные соли, а также магний, кальций, барий; содержание калия не должно превышать 50 мг KCl в 1 мл раствора. Литий, стронций, органические кислоты (щавелевая, винная) и фосфаты мешают определению; сульфат-ионы мешают в присутствии калия. Имеются данные, что сульфат-ион не мешает при отношении содержания калия к натрию меньше пяти. Тройная соль не растворима в избытке реактива и в эфире, трудно растворима в 95% спирте и легко растворима в воде.

Метод применим для определения натрия в смеси хлоридов.

**Ход анализа.** Растворяют взвешенное количество смеси хлоридов щелочных металлов с таким расчетом, чтобы в 1 мл раствора содержалось не более 8 мг натрия. Прибавляют 10 мл реактива — цинк-уранил ацетата, — основательно перемешивают и дают постоять 30 мин. Фильтруют при отсасывании через пористый стеклянный тигель, промывают осадок и внутреннюю часть тигля 5—10 раз порциями реактива по 2 мл, отсасывая каждый раз возможно полное. Затем промывают 5 раз порциями (по 2 мл) спирта, насыщенного тройной солью, и, наконец, эфиром, после чего просасывают через тигель воздух до удаления эфира, обтирают тигель, помещают в шкафчик весов и через 10 мин. взвешивают.

Переводный множитель на Na<sub>2</sub>O — 0,2015.

Приготовление реактивов — см. стр. 62.

### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ

Определение лития может производиться весовым или колориметрическим путем. При весовом определении необходимо отделить литий от калия и натрия. Отделение производится экстрагированием хлорида лития амилловым спиртом или ацетоном. При выделении калия литий остается в фильтрате с натрием.

Силикат разлагается и сумма хлоридов щелочных металлов выделяется обычным методом спекания с карбонатом кальция и хлоридом аммония. При этом необходимо соблюдать следующие условия:

1) при отделении кальция карбонатом аммония осадок карбоната кальция следует переосадить, а при значительном содержании лития (в сподуменах) даже дважды, так как карбонат лития плохо растворяется;

2) взвешивание осадка хлоридов щелочных металлов при сколько-нибудь заметном содержании лития представляет значительные трудности, так как хлорид лития крайне гигроскопичен: приходится или взвешивать хлориды, поместив платиновую чашку в стаканчик с притертой пробкой (бюкс), или предварительно выделять литий, как описано ниже, и затем уже взвешивать осадок хлоридов калия и натрия.

#### Отделение лития изоамиловым спиртом

Метод основан на растворимости хлорида лития в безводном изоамиловом спирте; хлориды калия и натрия в этих условиях нерастворимы.

Осадок хлоридов щелочных металлов растворяют в воде и переносят в небольшую коническую колбочку (емкостью 40—50 мл), раствор выпаривают до возможно меньшего объема, прибавляют к нему 10 мл изоамилового спирта и осторожно нагревают на асбестовой сетке.<sup>1</sup> Нижний водный слой начинает кипеть, и водяной пар улетучивается через слой амилового спирта. С удалением воды хлориды натрия и калия выпадают в осадок, а хлорид лития переходит в раствор. Перед удалением остатков воды в момент кристаллизации хлоридов калия и натрия необходимо внимательно следить за раствором, так как в это время часто бывают толчки при кипении и возможны потери. Когда вся вода удалается (нижний слой жидкости исчезает, на дне выделяется корочка хлоридов), раствор опять кипит спокойно. К нему прибавляют 1—2 капли конц. HCl (чтобы перевести в хлорид гидроокись лития, образующуюся при выпаривании в результате гидролиза, не растворимую в изоамиловом спирте) и кипятят еще 2—3 мин. для удаления кислоты. Затем раствор фильтруют теплым, лучше всего через стеклянный тигель с перистым дном, вставив в колбу для отсасывания под воронку пробирку, чтобы избежать размазывания раствора по стенкам колбы.

Если количество лития больше 0,01—0,02 г, раствор сливают через фильтр, а осадок растворяют в нескольких каплях воды и повторяют отделение кипячением с изоамиловым спиртом; при малых количествах лития достаточно одного отделения. Осадок промывают

<sup>1</sup> Так как пары изоамилового спирта имеют едкий запах, то отделение надо вести под тягой.

изоамиловым спиртом, фильтрат и промывную жидкость помещают в платиновую чашку, выпаривают досуха, прибавляют разведенную серную кислоту, снова выпаривают и прокалывают. Если получился углистый остаток, растворяют осадок в воде, фильтруют, снова выпаривают, прокалывают до сплавления и взвешивают в виде  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Образующаяся при выпаривании кислая соль  $\text{LiHSO}_4$  легко переходит в среднюю, поэтому такого сильного прокалывания, как при сульфатах калия и натрия, здесь не требуется.

Хлориды калия и натрия немного растворимы в изоамиловом спирте, поэтому в полученный вес лития надо ввести поправку. На каждые 10 мл изоамилового спирта (не учитывая употребленного для промывания) вычитают 0,0005 г, если в пробе присутствовал только натрий; 0,00059 г — если только калий; 0,00109 г — если присутствуют и натрий и калий. Полученное количество  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , умноженное на 0,2718, дает содержание  $\text{Li}_2\text{O}$ . Если калий и натрий определяют из этой же навески, то не растворимый в изоамиловом спирте остаток растворяют в горячей воде, выпаривают с несколькими каплями соляной кислоты и взвешивают, если определение суммы хлоридов не было произведено раньше. Для выделения калия соединяют водные растворы хлоридов калия и натрия и сульфата лития.

При достаточном количестве материала можно определить калий из отдельной навески. Если определялась сумма хлоридов калия, натрия и лития, то вес  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  переводят умножением на 0,7712 в  $\text{LiCl}$ , определяют калий и пересчитывают результаты на  $\text{KCl}$ . Вес хлоридов калия и лития вычитают из веса суммы хлоридов, а содержание натрия получают по разности.

### Отделение лития ацетоном

Метод имеет то преимущество, что не требует введения поправки на калий и натрий, так как они не растворимы в сухом ацетоне. Раствор хлоридов выпаривают досуха, растирают остаток в тонкий порошок стеклянной палочкой или пестиком, прибавляют 25 мл сухого ацетона<sup>1</sup> и каплю соляной кислоты (для перевода не растворимого в ацетоне  $\text{LiOH}$  в  $\text{LiCl}$ ).

Осадку дают осесть в течение нескольких секунд и декантируют через маленький фильтр, смоченный ацетоном, в небольшую платиновую чашку. При значительном содержании калия и натрия необходимо повторить экстрагирование; для этого остаток растворяют в небольшом количестве воды и раствор снова выпаривают. Остаток растирают и повторяют обработку ацетоном и каплей соляной кислоты. Соединенные фильтраты выпаривают при слабом нагревании, остаток осторожно прокалывают для разрушения органи-

<sup>1</sup> Применяемый ацетон сушат над хлористым кальцием и перегоняют (точка кипения 56,5°).

ческого вещества, выпаривают с несколькими каплями кислоты, прокаливают до сплавления и взвешивают.

#### Колориметрическое определение лития

В 1948 г. В. И. Кузнецов<sup>1</sup> предложил цветную реакцию на литий, основанную на образовании в щелочной среде окрашенного комплексного соединения с реактивом «сторон». Состав этого соединения пока не изучен; предполагают, что цветная реакция связана с образованием внутрикомплексного соединения.

На основе этой реакции А. В. Николаев и А. А. Сорокина<sup>2</sup> разработали метод количественного определения лития.

В щелочной среде реактив Кузнецова может дать цветные реакции также с магнием, кальцием, стронцием, барием, бериллием, никелем и кобальтом. Окраска указанных металлов (кроме бериллия) разрушается при добавлении спиртового раствора стеарата или олеата натрия; окраска бериллия исчезает в сильнощелочной среде. Определение лития возможно в присутствии значительных количеств фторидов, фосфатов, молибдатов и вольфраматов.

По данным А. В. Николаева и А. А. Сорокиной, сульфаты и хлориды калия и натрия не влияют на определение лития при их отношении к литию до 500:1; кальций и магний мешают определению. При добавлении стеарата натрия окраска кальция и магния исчезает, но раствор становится мутным; поэтому эти элементы необходимо предварительно отделять.

Метод отличается большой чувствительностью и позволяет определить литий при его содержании от пяти сотых долей до одного процента.

**Ход анализа.** Навеску разлагают и сумму хлоридов или сульфатов щелочных металлов выделяют обычными методами. Полученные хлориды или сульфаты растворяют в 50 мл воды; для определения лития берут аликвотную часть; при очень малом содержании лития используют всю навеску.

Раствор переносят в колориметрическую пробирку с меткой на 50 мл и разбавляют до метки водой. Прибавляют 2,5 мл 20% раствора NaOH или KOH и 0,5 мл раствора стеарата натрия. Через 15 мин. вносят из микробюретки 0,9 мл раствора реактива Кузнецова; в присутствии лития красновато-оранжевая окраска реактива переходит в желтую. Окраску анализируемой пробы сравнивают со стандартной шкалой, приготовленной одновременно с пробой.

Колориметрировать необходимо при дневном свете или с лампой «дневного света», так как при обычном электрическом свете трудно различать оттенки.

#### Реактивы

- 1 Реактив на литий («сторон»). 0,1 г «сторон» растворяют в 100 мл воды.
- 2 Едкое кали или едкий натр — 20% раствор.

<sup>1</sup> В. И. Кузнецов, Ж. анал. хим., III, № 5, 295 (1948).

<sup>2</sup> А. В. Николаев, А. А. Сорокина. ДАН СССР, XXVII, № 3, 426 (1961).

3 *Стеарат натрия* — насыщенный спиртовой раствор (можно заменить спиртовым раствором хорошего хозяйственного мыла)

4 *Стандартный раствор лития* Навеску 0,53 г  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , отвечающую 0,1 г  $\text{Li}$ , растворяют в воде, раствор слабо подкисляют серной или соляной кислотой и разбавляют до литра. Для контроля выпаривают во взвешенном тигле или чашке 20 мл раствора с несколькими каплями разбавленной серной кислоты, прокалывают остаток и взвешивают  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

#### Приготовление шкалы стандартных растворов

В пробирке емкостью 50 мл отмеривают титрованный раствор с содержанием лития 0,15—0,50 мг с интервалами в 0,050 мг.

Растворы разбавляют водой до метки пробирки и прибавляют те же количества едкого натра и стеарата натрия, что и к раствору пробы. Через 15 мин. вносят по 0,9 мл раствора реактива Кузнецова.

Шкала и проба готовятся одновременно, так как шкала неустойчива и быстро мутнеет.

### 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

За редкими исключениями, рубидий и цезий присутствуют в силикатах в очень малых количествах и могут быть определены только спектрографическим путем. При содержании не ниже десятых долей процента рубидий и цезий могут быть определены и химическим путем.

**Ход анализа.** Сумму хлоридов щелочных металлов выделяют одним из методов, описанных на стр. 102. Далее определяют сумму калия, рубидия и цезия одним из методов, указанных для калия. Если отделение производится хлороплатинатным методом, определение калия, рубидия и цезия можно выполнить из одной навески. Платину выделяют муравьинокислым аммонием; фильтрат выпаривают досуха, удаляют аммонийные соли и получают сумму хлоридов.

Смесь хлоридов, свободную от хлорида аммония, растворяют в возможно меньшем количестве воды (несколько капель) и медленно при помешивании прибавляют 5 мл смеси соляной кислоты со спиртом в соотношении 1:2. Осадок отфильтровывают, промывают абсолютным спиртом, высушивают при  $110^\circ$  и взвешивают. Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют нагретый до кипения насыщенный раствор четыреххлористого олова и дают охладиться. Через 4 часа осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр-тигель, промывают абсолютным спиртом, высушивают при температуре  $110^\circ$  и взвешивают сумму  $\text{Rb}_2\text{SnCl}_6$  и  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$ . Взвешенные хлоростаннаты растворяют в 3% растворе винной кислоты, осаждают олово в виде сульфида, выпаривают фильтрат досуха и осторожно прокалывают для разрушения винной кислоты.

Если проба не содержит рубидия и содержание калия в ней не слишком высоко, эта операция опускается. При высоком содержании калия лучше сначала отделить цезий от большей части калия в виде хлоростанната; осадок  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  можно не взвешивать.

К полученной тем или иным путем смеси хлоридов прибавляют равное по весу количество хлорного железа и растворяют в не-

скольких каплях воды. Добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, <sup>1</sup> нагревают до начала кипения и прибавляют 1 мл холодного 30% раствора  $SbCl_3$  в ледяной уксусной кислоте; нагревают 1 час на водяной бане, после чего оставляют на 12 час. Затем осадок отфильтровывают через тигель с пористым дном и промывают 5% раствором  $SbCl_3$  в ледяной уксусной кислоте. Если в смеси преобладает рубидий, осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте и операцию повторяют.

Конечный осадок растворяют в соляной кислоте (1:4) и удаляют сурьму осаждением сероводородом. Осадок отфильтровывают, фильтрат выпаривают досуха, остаток слабо прокалывают и взвешивают хлорид цезия. Содержание цезия пересчитывают на  $Cs_2O$  и  $Cs_2SnCl_6$ ; последнюю величину вычитают из веса смеси хлоростаннатов и получают вес  $Rb_2SnCl_6$ , который пересчитывают на  $Rb_2O$ . После соответственного пересчета содержание рубидия и цезия вычитают из суммарного содержания калия, рубидия и цезия. Содержание калия дается по разности. Если проба не содержит калия и совместно с цезием находятся только литий или натрий, можно определить цезий одним из методов, описанных для калия.

Описанный метод дает удовлетворительные результаты для цезия, если содержание его больше 0,1—0,2%, и ненадежные для рубидия.

При небольших содержаниях обоих тяжелых щелочных металлов удовлетворительные результаты дает метод Уэльса и Стивенса [11, 9].

Смесь хлоридов калия, рубидия и цезия растворяют в 0,4 мл воды и раствор насыщают сухим хлористым водородом, затем прибавляют 10 мл абсолютного спирта, также насыщенного  $HCl$ . Осадок хлорида калия отфильтровывают. В случае необходимости экстрагирование спиртом повторяют.

В растворе содержится  $RbCl + CsCl + 0,6$  мг  $KCl$  на каждую экстракцию. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 0,1 мл 5% раствора  $(NH_4)_2SO_4$  и прибавляют 5 мл спиртового раствора  $(NH_4)_2SO_4$ .<sup>2</sup> В фильтрате оказывается сульфат цезия, в осадке — сульфат рубидия.

Более точные результаты для рубидия могут быть получены, если в раствор хлоридов ввести небольшое количество радиоактивного  $Rb^{86}$  и измерять активность исходного раствора и растворов, получаемых в процессе анализа. Метод разработан М. Л. Яценко.

#### 6. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Определение щелочных металлов требует большой аккуратности в работе. Частой причиной неправильных результатов является за-

<sup>1</sup> Уксусная кислота прибавляется из расчета 5 мл на 0,1 г хлоридов.

<sup>2</sup> 1 г  $(NH_4)_2SO_4$  растворяют в 20 мл воды, прибавляют 100 мл 95% спирта и несколько кристалликов сульфата аммония.

грязнение анализа солями щелочных металлов из посуды и реактивов. Необходимо проверять все применяемые реактивы на содержание щелочных металлов. При слишком большой поправке холостого опыта применять такие реактивы можно только при высоком содержании щелочных металлов в пробе.

Помимо реактивов, основными источниками ошибок при определении суммы хлоридов или сульфатов щелочных металлов являются следующие.

1. Неполное разложение пробы за счет недостаточно высокой температуры спекания или неполного разложения силиката кислотами. Необходимо нерастворимый остаток проверять на содержание неразложившихся частиц породы.

2. Длительное хранение и выпаривание растворов в стеклянной посуде, приводящее к выщелачиванию соединений щелочных металлов. Стеклянную посуду можно применять только для непродолжительных операций, как, например, осаждение карбонатом аммония, фильтрование (для наблюдения за прозрачностью фильтрата).

3. Механические потери при неосторожном удалении аммонийных солей, в особенности сульфата аммония.

4. Прокаливание хлоридов при чрезмерно высокой температуре, приводящее к потерям за счет частичной возгонки хлоридов. Прокаливание хлоридов следует производить при температуре не выше темнокрасного каления и непродолжительное время — до прекращения растрескивания и оплавления остатка. При высоком содержании щелочных металлов, особенно натрия, возможны потери за счет растрескивания кристаллов хлоридов в начале прокаливания.

При прокаливании сульфатов ошибки могут получаться за счет недостаточного прокаливания, вместе со средней солью остаются и пиросульфаты. Сульфаты следует прокаливать с добавлением карбоната аммония.

5. Увеличение веса хлоридов или сульфатов щелочных металлов за счет оксалата кальция, который иногда проходит через фильтр в процессе фильтрации. При удалении магния спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония часть его может остаться в растворе и также вызвать повышенные результаты.

6. Неполное удаление угля, образующегося при прокаливании оксалатов. При высоком содержании щелочных металлов полное выгорание угля сопряжено с известными трудностями, так как частицы его защищены сплавляющимися щелочными солями. Фильтрование больших углистых остатков недопустимо, потому что они заметно адсорбируют соли щелочных металлов. Надо добиться выгорания большей части угля повторной обработкой соляной кислотой и осторожным прокаливанием.

7. Значительное содержание лития, могущее дать ввиду гигроскопичности его хлорида повышенные результаты.

8. Излишне долгое промывание осадков (за исключением проб

с повышенным содержанием лития). Слишком большие объемы растворов, продолжительное выпаривание, большие фильтры — все это создает условия для загрязнения растворов пылью и посторонними солями.

При строгом соблюдении надлежащих условий определение щелочных металлов является одним из самых точных в силикатном анализе. По ГОСТ в пределах одной лаборатории допускаются расхождения  $\pm 0,2\%$ .

**Определение калия.** Для хлороплатинатного и дипикриламиного методов основным источником ошибок является наличие аммиака и аммонийных солей в воздухе лаборатории и на поверхности фильтров и посуды. Если калий определяют не сразу после взвешивания суммы хлоридов или сульфатов, их следует перед растворением слегка прокалить. Осадок хлороплатинатов при подозрении на соли аммония следует обработать царской водкой.

При хлороплатинатном методе применение разбавленного (например  $70^\circ$ ) спирта ведет к частичному растворению хлороплатината калия.

Выпаривание хлороплатинатов при слишком высокой температуре (на кипящей бане) может повести к образованию соединений платины, трудно растворимых в спирте и частично растворимых в воде. Если осадок пересушен (потемнел), его следует смочить 1—2 каплями соляной кислоты, а если этого недостаточно, то добавить каплю азотной кислоты и выпарить на бане.

При промывании металлической платины следует добавить каплю соляной кислоты, чтобы перевести образующиеся при восстановлении карбонаты калия и натрия в легко отмываемые хлориды. Желтоватый оттенок фильтрата указывает на неполное восстановление, в этом случае следует добавить муравьинокислую соль.

**Определение лития.** Необходимо учитывать малую растворимость карбоната лития (переосаждение осадка карбонатов, более длительное промывание).

Недостатком метода экстрагирования амилловым спиртом является необходимость введения поправки, которая при малом содержании лития может превысить количество последнего и в результате определение становится ненадежным.

**Определение натрия.** Содержание натрия почти всегда определяют по разности: таким образом, на него падают ошибки определения суммы щелочных металлов, калия и лития. Однако, так как определения суммы щелочных металлов и калия являются точными, то и ошибка в содержании натрия невелика (по ГОСТ в пределах одной лаборатории допускается  $\pm 0,2\%$ ).

## 7. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СЛУЧАИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. *Порода (руда) содержит тяжелые металлы* Если присутствуют сульфиды, навеску предварительно осторожно обжигают. Далее породу разлагают плавиковой и серной кислотами (стр. 105) и в полученном сернистом растворе осаждают металлы сероводородной группы. В фильтрате от осадка

сульфидов удаляют кипячением сероводород и дальше ведут анализ обычным путем. Если содержание рудной части высоко и нерастворимый остаток невелик, лучше сначала обработать навеску соляной кислотой (если надо — с добавкой брома), вытяжку отфильтровать и обработать сероводородом по предыдущему. Нерастворимый остаток разлагают плавиковой и серной кислотами, по удалении плавиковой и большей части серной кислоты полученный раствор присоединяют к фильтрату от осаждения сероводородом.

2 *Порода содержит хром* При всех методах разложения навески хром частично остается в растворе со щелочными металлами, придавая ему зеленоватую окраску. Остаток после осаждения карбонатом аммония, последующего выпаривания и удаления аммонийных солей растворяют в воде, добавляют немного гидразина (хлорида или гидрата) и сейчас же осаждают гидроокись хрома аммиаком.

3 *Порода содержит бор*. Бор также остается в растворе со щелочными металлами и придает характерный стекловидный характер прокаленным хлоридам. Для удаления бора хлориды щелочных металлов смачивают соляной кислотой, добавляют 3—4 мл спирта (лучше метилового) и выпариванием удаляют бор в виде борнометилового эфира. Эту операцию приходится повторить 3—4 раз. Быстрее бор удаляется выпариванием водного раствора с несколькими каплями муравьиной кислоты и 1—2 мл фтористоводородной. Сухой остаток надо 2—3 раза выпарить с соляной кислотой для полного удаления фтора.

## Х. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА

Содержание марганца в силикатных породах редко превышает 0,5%. Как уже упоминалось, в обычном ходе анализа большая часть марганца попадает в осадок пирофосфата магния, остаток распределяется между осадком от аммиака и осадком оксалата кальция. Если кальций определяется весовым путем, то уже небольшая примесь марганца заметна по изменению окраски прокаленного осадка окиси кальция.

На практике марганец определяют из отдельной навески (или аликвотной части раствора). При точном анализе марганец определяют в осадке пирофосфата магния и вносят поправку.

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПРИ МАЛОМ СОДЕРЖАНИИ ЕГО В ПОРОДЕ

При малом содержании марганца навеску разлагают плавиковой и серной кислотами или сплавляют с содой и выделяют кремневую кислоту однократным выпариванием с азотной кислотой. Удобно использовать навеску для определения щелочных металлов (методом спекания). Остаток после выщелачивания спека водой растворяют в азотной кислоте и однократным выпариванием выделяют кремневую кислоту. Если определялись хром или ванадий, то для определения марганца можно использовать остаток после водной вытяжки сплава.

К подготовленному так или иначе раствору добавляют азотную кислоту и определяют марганец колориметрическим путем с применением персульфата или периодата (стр. 367).

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ПРИ ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ ЕГО В ПОРОДЕ

При высоком содержании марганца (выше 0,5%, что устанавливается по темнозеленому или синему цвету сплава) необходимо его выделять.

При выделении полоторных окислов пиридином или гидролизом янтарно- или уксуснокислых солей марганец количественно переходит в фильтрат; однако его выделение из фильтрата сопряжено с неудобствами. Выделение марганца из аммиачного раствора в виде гидрата двуокиси не является полным в присутствии больших количеств аммонийных солей. Поэтому приходится разрушать аммонийные соли или выделять марганец в виде сульфида (лучше всего в присутствии гексаметилентетрамина, стр. 377).

При содержании марганца в пределах 1—2% его можно выделить вместе с полоторными окислами, добавив перед осаждением соответствующий окислитель. При осаждении марганца в присутствии брома или перекиси водорода требуется избыток аммиака. Персульфат аммония неудобен при значительном содержании в пробе кальция, так как присутствие сульфат-иона способствует осаждению кальция. Кроме того, при всех окислителях есть опасность осаждения манганитов щелочноземельных металлов. Поэтому этот метод применяется при невысоком содержании щелочноземельных металлов или при анализах пониженной точности.

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ наиболее удобным является метод выделения марганца из кислого раствора хлоратом калия в виде гидратированной двуокиси. С марганцем соосаждается небольшое количество железа, если содержание его в пробе велико; в фильтрат может пройти марганец в количествах, не превышающих десятых долей миллиграмма.

**Ход анализа.** Солянокислый раствор после отделения кремневой кислоты дважды выпаривают с азотной кислотой для удаления хлоридов. Остаток обрабатывают 5—10 мл  $\text{HNO}_3$ , разбавляют равным объемом воды, добавляют постепенно небольшими порциями 1—2 г  $\text{KClO}_3$  и нагревают раствор 1—3 часа под стеклом, не допуская выпаривания досуха. Если раствор слишком выпарен, то прибавляют азотную кислоту (1:1).

В результате выпадает мелкий темнубурый, иногда почти черный осадок гидратированной двуокиси марганца. Когда жидкость над осадком просветлится и при добавке хлората калия раствор не будет темнеть, — осаждение закончено. Раствор разбавляют 30—40 мл горячей воды, перемешивают и оставляют на плитке или водяной бане на 15—20 мин., затем отфильтровывают осадок и промывают его горячей водой.

При точной работе выделяют соосажденное железо. Для этого осадок на фильтре и приставшие к стенкам частицы растворяют в небольшом количестве соляной кислоты (1:4) с перекисью

водорода (под стеклом, так как идет бурное выделение кислорода), промывают фильтр горячей водой и кипятят для разрушения перекиси водорода. После этого к горячему раствору прибавляют 0,5—1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  (до слабого запаха). Осадок быстро отфильтровывают через неплотный фильтр, промывают 2% раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и растворяют в соляной кислоте (если надо, с добавкой возможно меньшего количества перекиси водорода). Отделение железа повторяют. Осадок гидроокиси железа прокаливают и взвешивают  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Фильтрат следует сразу подкислить, иначе марганец начнет окисляться кислородом воздуха и выделяться в осадок.

В фильтрате марганец, в зависимости от его содержания, может быть определен в виде  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (стр. 357).

## XI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Определению двуокиси углерода должна предшествовать качественная проба на карбонаты. Для этого порошок породы помещают в небольшую пробирку, прибавляют прокипяченную воду, нагревают для удаления воздуха и затем осторожно добавляют из пипетки разбавленную соляную кислоту. В присутствии кальцита сейчас же выделяются пузырьки углекислого газа; если карбонаты представлены доломитом или магнезитом, выделение газа начинается только при нагревании. Если и при нагревании углекислый газ не выделяется, значит, карбонаты отсутствуют. По интенсивности выделения пузырьков углекислого газа можно ориентировочно судить о содержании двуокиси углерода.

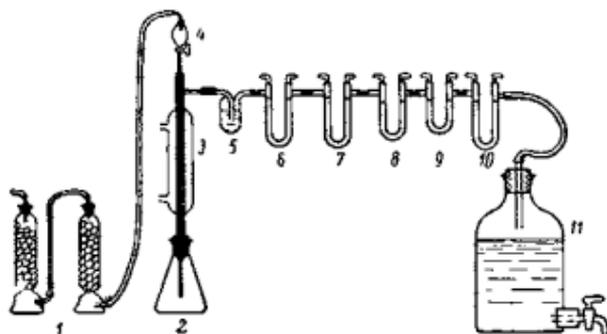
Определение двуокиси углерода производится разложением навески кислотой (соляной, реже уксусной) в специальном приборе; по привесу поглотительных трубок судят о количестве двуокиси углерода. В качестве поглотителей применяют аскарит (натронный асбест) или натронную известь.

При отсутствии в породе органических веществ определение двуокиси углерода можно соединить с определением воды (стр. 41). Ускоренные методы, применяемые при высоком содержании двуокиси углерода, описаны на стр. 150.

Прибор для прямого определения двуокиси углерода изображен на стр. 125. Воздух, поступающий в прибор, для очистки от углекислого газа просасывается через две колонки (или склянки Тищенко) 1 с натронной известью. Колба для разложения 2 соединена с коротким холодильником 3, через трубку которого проходит длинный отвод капельной воронки 4, доходящий почти до дна колбы. Поглотительные трубки подвешены на проволочных крючках на горизонтальном стержне и расположены в следующем порядке: 5 — счетчик пузырьков, заряженный серной кислотой для осушения двуокиси углерода; 6 — трубка, содержащая пемзу, пропитанную раствором медного купороса для удержания сероводорода; 7 — трубка, заряженная хлоридом кальция для окончательной осушки газа; 8 и 9 —

взвешиваемые поглотители, заряженные на  $\frac{3}{4}$  аскаритом или натронной известью и на  $\frac{1}{4}$  хлоридом кальция (стр. 126); 10 — трубка, с натронной известью или аскаритом и хлоридом кальция, обращенная слоем патронной извести к аспиратору 11; ее назначение — предохранить взвешиваемые трубки от углекислого газа и паров воды при возможном обратном токе воздуха.

Хлоркальциевую трубку 7 наполняют отсеянным от мелочи хлоридом кальция, затем пропускают через нее в течение 30 мин. ток



Прибор для определения двуокиси углерода

сухого углекислого газа, чтобы насытить им примеси, способные к поглощению его. Углекислый газ пропускают из баллона; если пользуются аппаратом Киппа, — то через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. После этого через трубку пропускают в течение 2 час. ток сухого воздуха, чтобы полностью вытеснить углекислый газ. Все краны трубок покрывают смазкой для кранов. Перед опытом прибор со всеми включенными трубками (в том числе и взвешиваемыми) испытывают на герметичность, для чего закрывают кран капельной воронки, открывают другие краны и пускают струю воды из аспиратора. Через некоторое время, необходимое для разрежения воздуха в приборе, ток воды должен остановиться. Если этого не происходит, значит где-то внешний воздух входит в прибор. Чтобы обнаружить это место, закрывают все краны и затем их последовательно открывают, начиная от первого к аспиратору. Таким путем легко установить дефектный кран или соединение.

При исправности прибора пропускают через него воздух в течение 1 часа, после чего взвешивают поглотительные трубки. Если они не изменились в весе или небольшая убыль первой полностью компенсирована такой же прибылью второй, — трубки готовы. Тогда в колбу помещают навеску и приливают воду так, чтобы конец трубки был погружен в жидкость. Затем колбу плотно присоединяют к холодильнику, наливают в капельную воронку (кран ее

закрывают 30—40 мл  $\text{HCl}$  (1 : 4) и открывают все краны трубок и зажим аспиранта. Осторожно приоткрывая кран воронки, впускают кислоту в колбу, причем скорость ее впуска должна быть минимальной, чтобы через счетчик проходило 1—2 пузырька в секунду. По окончании впуска кислоты регулируют ток воздуха через прибор с помощью впускного крана, поддерживая скорость его в пределах 2—3 пузырьков в секунду, включают воду, питающую холодильник, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение получаса. Далее отставляют горелку и продолжают просасывать воздух еще около 1 часа, постепенно увеличивая скорость тока. Затем закрывают все краны и взвешивают поглотительные трубки. Привес трубок равен весу двуокиси углерода.

Метод при правильной работе и доброкачественных реактивах дает хорошие результаты. Однако желательно определение двуокиси углерода повторить.

### Реактивы

1. Аскарит (натронный асбест). Если в продаже нет готового препарата, его готовят следующим образом:

500 г  $\text{NaOH}$  растворяют в 500 мл воды и добавляют к раствору еще 1 кг измельченного  $\text{NaOH}$ . При перемешивании постепенно добавляют волокнистый асбест, пока прибавляемая порция не перестанет смачиваться. Смесь помещают в сушильный шкаф и нагревают в течение 4 час. при температуре 150—180°. В начале нагревания, когда смесь несколько расплавится, добавляют еще иллокистского асбеста, пока смесь не примет того же вида, что и до нагревания. По охлаждении затвердевшую массу измельчают так, чтобы зерна проходили через сито в 10 меш.

Аскарит почти в 4 раза активнее натронной извести. Когда аскарит насытится углекислым газом, он меняет окраску и таким образом видно, когда надо перезарядить трубку.

2. Натронная известь, состоящая из 2 ч  $\text{CaO}$  и 1 ч  $\text{NaOH}$ .

Трубки наполняют тонкозернистым препаратом с величиной зерен 1—2 мм, колонки наполняют более крупными зернами. Перед наполнением трубок натронную известь слегка опрыскивают водой так как во влажном виде она более активна. По этой же причине правильнее наполнять первую поглотительную трубку одной натронной известью, а вторую — натронной известью и хлоридом кальция. Это особенно существенно, когда трубки долю лежат так как при этом хлорид кальция сушит натронную известь. Однако химики предпочитают добавлять хлорид кальция в обе трубки, потому что в этом случае заметно, когда первая трубка перестает полностью поглощать двуокись углерода.

## XII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Фосфор, как правило, определяют из отдельной навески, разлагаемой сплавлением с содой. Сплав растворяют в азотной кислоте и удаляют кремневую кислоту выпариванием как обычно. Если проба содержит в значительных количествах титан или цирконий, то осадок кремневой кислоты озоляют, вновь сплавливают его и водную вытяжку присоединяют к основному раствору.

Фосфор лучше всего определять колориметрическим путем (ход анализа см. на стр. 127). Можно применять осаждение молибдатом

аммония и взвешивание в виде синей соли или, при высоком содержании фосфора, в виде пирофосфата магния (см. раздел «Железо и его руды»).

Колориметрический метод определения фосфора основан на образовании окрашенного в желтый цвет фосфорнованадиевомолибденового комплексного соединения в присутствии азотной кислоты определенной концентрации.

**Ход анализа.** Навеску 0,2—3 г сплавляют с 5—6-кратным количеством соды. Сплав растворяют в азотной кислоте и удаляют кремневую кислоту выпариванием. Сухой остаток смачивают 2,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , заливают горячей водой и нагревают до растворения солей. Отфильтровывают кремневую кислоту и промывают горячей водой. Фильтрат переносят в колориметрическую пробирку с меткой 50 мл, прибавляют 10 мл реактива А и доливают водой до 50 мл. По истечении 10—20 мин. сравнивают окраску со шкалой стандартных растворов; окраска фосфорнованадиевомолибденового соединения не вполне подчиняется закону Ламберта-Бера.

#### Реактивы

1. **Реактив А.** 10 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  растворяют в 100 мл воды и нагревают до 50—60°. К горячему раствору постепенно прибавляют 2 мл конц.  $\text{HNO}_3$ ; если требуется, то фильтруют. Отдельно 0,3 г  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  растворяют в 50 мл воды, нагревают до 50—60°, охлаждают и прибавляют 50 мл  $\text{HNO}_3$  (1:3). Растворы молибдата и ванадата аммония смешивают и добавляют 16 мл конц.  $\text{HNO}_3$ .

Реактив А сохраняется весьма длительное время при хранении в темном месте и в закрытой склянке.

2. **Стандартный раствор фосфата** 0,438 г химически чистой дважды перекристаллизованной соли  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора содержит 0,0001 г Р или 0,00023 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### Приготовление шкалы стандартных растворов

В колориметрические пробирки отмеривают 1—3,2 мл стандартного раствора с интервалами 0,2 мл и прибавляют реактивы в следующем порядке: 2,5 мл  $\text{HNO}_3$ , 30 мл воды и 10 мл реактива А, затем пробирки доливают водой до 50 мл. Через 10—20 мин. шкала готова к употреблению. Шкала очень устойчива.

### XIII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТИТУЦИОННОЙ И ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Силикатная порода может содержать конституционную воду ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) и гигроскопическую воду ( $\text{H}_2\text{O}^-$ ).

Конституционная вода должна определяться прямым путем. Методика определения приведена на стр. 39.

В ряде случаев несложного состава породы, когда летучие компоненты представлены водой и двуокисью углерода, нет хлора, фтора, серы, трехоксида серы, органических веществ, мало закиси железа и марганца и т. д. — цифра потери при прокаливании дает

близкий к истинному содержанию воды результат. Определение производится прокаливанием навески 0,5—1 г при хорошем доступе воздуха. Если прокалывание ведется на горелке, следует применять платиновые тигли; при работе в муфеле можно пользоваться фарфоровыми. Безусловно следует предпочесть фарфоровый тигель, если порода содержит сульфиды, органические вещества или большое количество железа. Чтобы полностью перевести закись железа в окись, смачивают породу в тигле по прокаливанию несколькими каплями азотной кислоты, выпаривают и не сильно прокалывают. К полученной цифре потери от прокалывания следует прибавить кислород, присоединенный закисью железа. Для этого цифру процентного содержания FeO умножают на 10 и делят на 9 и из полученного числа вычитают процент FeO; разница равна содержанию добавочного кислорода ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{FeO}$ ). Если в породе есть двуокись углерода, величину ее, конечно, надо вычесть из наблюдаемой потери при прокаливании.

Гигроскопическая вода определяется высушиванием навески (1 г) в бюксе при 105—110° в термостате с регулируемой температурой. При необходимости экономить материал можно вести определение из навески, которая предназначена для общего хода анализа (в этом случае, конечно, и влажность определяется в платиновом тигле для сплавления), или из навесок для других определений (стр. 138).

#### XIV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКЦЕССОРНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ниже описываются методы определения тех компонентов, которые являются аксессуарными, находясь в малых количествах, или характеризуют отдельные виды силикатов, в которых их содержание может быть значительным.

##### 1. МИКРОКОМПОНЕНТЫ ОСАДКА ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Из группы полуторных окислов в сколько-нибудь значительных количествах может присутствовать только хром (исключение представляют некоторые редкие минералы). Все указанные элементы, как правило, определяются из отдельных навесок; в содержание алюминия вносят поправку.

Хром. В основных и ультраосновных породах хром обычно присутствует в виде хромшпиннелидов, трудно разлагаемых при сплавлении; поэтому при сплавлении пробы необходимо добавлять селитру. Разложение хромовых силикатов (гранаты, волконскоит) затруднений не представляет.

Хром при содержании его в породе менее 0,01% определяют колориметрическим дифенилкарбазидным методом, а при более высоком содержании (0,01—1%) — колориметрическим хроматным методом. При еще более высоком содержании хрома применяют объемные методы. Ход определения хрома всеми указанными методами описан в разделе «Хром и его руды».

Обычно хром определяют из специальной навески. О возможности использования этой навески для других определений см. стр. 139.

Навеску 1—2 г сплавляют с содой с добавкой селитры, сплав выщелачивают водой и вытяжку отфильтровывают через фильтр, предварительно промытый раствором соды. Если вытяжка окрашена в зеленый цвет соединениями марганца, ее до фильтрования нагревают с несколькими каплями спирта, пока не исчезнет зеленый тон и не сохранится только зеленовато-желтый цвет хрома. Вытяжку доводят до определенного объема разбавлением водой или выпариванием, в зависимости от интенсивности окраски раствора.

В общем ходе анализа большая часть хрома восстанавливается при выделении кремневой кислоты и попадает в осадок полуторных окислов; часть его остается в растворе и не осаждается ни с кальцием, ни с магнием. Чтобы осадить весь хром с полуторными окислами, солянокислый раствор перед осаждением аммиаком кипятят с несколькими миллилитрами спирта для полного восстановления хрома. Отделить гидролизом ацетаты в присутствии значительных количеств хрома нельзя, так как хром при этом не только не осаждается полностью, но и препятствует полному выделению железа и алюминия.

При выделении кремневой кислоты необходимо обратить внимание на полную разложимость пробы (отсутствие темных частиц), так как неразложившиеся частицы хромита могут обусловить пониженные результаты для кремневой кислоты. Подробнее об этом — см. раздел «Хром и его руды».

**Ванадий.** При достаточном содержании железа и алюминия малые количества ванадия соосаждаются с осадком полуторных окислов практически количественно. Ванадий определяется колориметрическим путем из водной вытяжки содового сплава. Не следует забывать о влиянии ванадия при определении титана и железа (см. «Ванадий»).

**Ниобий, тантал и цирконий.** Ниобий, тантал и цирконий при полном анализе частично попадают в осадок кремневой кислоты, остальная часть их осаждается аммиаком. При определении малых количеств этих элементов в силикатных породах обычно применяется разложение пробы плавниковой и серной кислотами. Методы определения элементов при различном их содержании описаны в соответствующих разделах.

**Редкоземельные элементы.** Металлы этой группы выделяются с осадком полуторных окислов. Небольшие количества их иногда проходят в фильтрат и осаждаются добавлением избытка аммиака и фильтрованием на холоду. Для отделения редкоземельных элементов от железа и алюминия осадок гидроокисей обрабатывают плавниковой кислотой. Методы подробно описаны в разделе «Редкоземельные элементы».

**Бериллий.** Бериллий при анализе сопутствует алюминию. Следует иметь в виду растворимость гидроокиси и солей бериллия в карбонате аммония. Надо применять свежеперегнанный аммиак. Методы отделения и определения бериллия — см. раздел «Бериллий».

## 2. ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Цветные металлы обычно выделяют сероводородом. Лучше переводить их в раствор предварительной обработкой навески азотной кислотой или царской водкой. Методы определения цветных металлов, а также ход анализа в присутствии олова описаны в соответствующих разделах.

### Поведение в ходе анализа

Медь при обычном ходе анализа почти полностью остается в фильтрате после выделения магния и в анализе не учитывается. Мышьяк, сурьма, висмут, свинец осаждаются с осадком полуторных окислов (частично свинец, сурьма и висмут остаются

с кремневой кислотой). Если осадок полуторных окислов прокаливается в платиновом тигле, может пострадать тигель, особенно в присутствии мышьяка; при прокаливании в фарфоровом тигле эти элементы будут приняты за алюминий.

### 3. ВОЛЬФРАМ И МОЛИБДЕН

Вольфрам и молибден определяются из отдельных навесок колориметрическим путем. О поведении этих элементов в ходе анализа — см соответствующие разделы.

### 4. НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

Никель и кобальт обычно встречаются в небольших количествах и определяются из отдельной навески после разложения плавиковой и серной кислотами, или из нерастворимого остатка от водной вытяжки сплава при определении хрома, ванадия и др., или же из aliquотных частей раствора общей навески. Определение обоих элементов производится колориметрическим путем и описано в соответствующих главах. В ходе анализа малые количества никеля и кобальта почти полностью проходят в фильтрат после осаждения полуторных окислов. Остаток никеля после осаждения полуторных окислов можно осадить диметилглиоксимом и по разности внести поправку на его содержание в осадке полуторных окислов; поправкой на кобальт обычно пренебрегают.

Полностью никель и кобальт отделяются от железа и алюминия осаждением последних пиридином или ацетатным гидролизом. Ход анализа описан на стр. 420.

### 5. БАРИЙ И СТРОНЦИЯ

Барий и стронций лучше определять из отдельных навесок.

#### Определение бария

Для определения бария навеску (1—3 г) разлагают плавиковой и серной кислотами. Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты, по охлаждении сильно разбавляют водой и прибавляют немного серной кислоты. Раствор с осадком оставляют отстояться на 2—3 часа, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его горячей водой. Затем остаток сплавляют с содой и сплав выщелачивают водой. Остаток отфильтровывают и промывают слабым раствором соды. Фильтрат отбрасывают и остаток растворяют в соляной кислоте. Полученный раствор разбавляют водой, нагревают до кипения и осаждают барий серной кислотой. Осадку дают отстояться в тепле несколько часов, при малом содержании бария лучше оставить его на ночь. Осадок отфильтровывают через плотный

фильтр, промывают горячей водой, озоляют в фарфоровом или платиновом тигле, не давая фильтру всплывать, не сильно прокаливают и взвешивают сульфат бария.

Вес осадка, умноженный на 0,6570, даст содержание бария.

Фильтрат от первого нерастворимого остатка можно использовать для определения циркония или других элементов.

### Определение стронция

Для определения стронция навеску разлагают плавиковой и серной кислотами, выпаривают до выделения паров серной кислоты и удаляют большую часть последней; остаток по охлаждению разбавляют водой и нагревают до растворения сульфатов. Раствор охлаждают, приливают равный объем спирта и оставляют на ночь. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают разбавленным спиртом (1:1) с несколькими каплями серной кислоты. Остаток содержит сульфаты щелочноземельных металлов и может быть загрязнен кварцем, двуокисью титана и другими примесями. Фильтр с осадком сжигают, сплавляют остаток с содой, выщелачивают сплав водой и отфильтровывают водную вытяжку. Остаток растворяют в слабой соляной кислоте, прибавляют серную кислоту, повторяют выпаривание до выделения паров и обработку водой и спиртом. Новый осадок сульфатов по отстаиванию отфильтровывают, сплавляют с содой и сплав выщелачивают водой; в остатке разделяют щелочноземельные металлы, как указано ниже.

При очень малом содержании стронция надежнее определять его спектрографическим путем.

### Поведение бария и стронция в ходе анализа

Если порода не содержит сульфатов и серная кислота и ее соли не были внесены с реактивами, то стронций почти количественно попадает в осадок оксалата кальция. Барий при двукратном осаждении кальция проходит в фильтрат и осаждается с магнием в виде аморфного осадка фосфата. Можно осадить барий серной кислотой в фильтрате после осаждения кальция (при этом желательно предварительно разрушить аммонийные соли); лучше, однако, выделить барий в самом начале.

Солянокислый фильтрат после выделения кремневой кислоты нагревают до кипения и осаждают барий серной кислотой, как указано на стр. 130. Остаток, после удаления кремневой кислоты с плавиковой и серной кислотами, следует проверить на барий; для этого его сплавляют с содой, выщелачивают, отфильтрованный остаток растворяют в соляной кислоте и осаждают барий серной кислотой.

Если осадок бария загрязнен железом или другими примесями, его сыпают в стакан, приливают серную кислоту (1:1)

и выпаривают до появления паров; по охлаждении раствор разбавляют водой, перемешивают и дают отстояться. Осадок сульфата бария выделяется чистым.

### Разделение кальция, стронция и бария

Барий осаждают из уксуснокислого раствора в виде хромата. В фильтрате после отделения хромата бария выделяют сумму стронция и кальция и разделяют их обработкой концентрированной азотной кислотой или ацетоном.

**Отделение бария.** В полученном тем или иным путем растворе, не содержащем сульфатов, осаждают карбонатом аммония сумму кальция, стронция и бария. Осадок карбонатов щелочноземельных металлов отфильтровывают и промывают водой, содержащей немного карбоната аммония и аммиака, затем растворяют на фильтре в теплом разбавленном растворе соляной или азотной кислоты. Раствор кипятят для удаления углекислого газа и по охлаждению нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому. К нейтрализованному раствору прибавляют 10 мл 30% раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , и 1 мл 10% раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , нагревают раствор до кипения и при помешивании вводят в него по каплям 15 мл 10% раствора бихромата аммония. По отстаивании в течение 2 час. отфильтровывают осадок хромата бария и промывают его 1% раствором  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , нейтрализованным аммиаком. Осадок растворяют в горячей разбавленной азотной кислоте, к раствору по каплям прибавляют аммиак до тех пор, пока появляющийся осадок хромата бария не перестанет исчезать при перемешивании. Затем прибавляют 10 мл 30% раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , и 3 мл 10% раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , нагревают раствор и дают ему стоять. Переосажденный таким образом осадок отфильтровывают, озоляют и слабо прокаливают осадок хромата бария.

Можно вместо прокаливания растворить осадок в соляной кислоте и осадить барий в виде сульфата.

Соединенные фильтраты выпаривают до небольшого объема, прибавляют азотную кислоту и в течение часа нагревают раствор для разрушения солей аммония, покрыв стакан стеклом.

Затем выпаривают раствор почти досуха для удаления большей части кислот, разбавляют водой, нейтрализуют содой, прибавляют небольшой избыток соды и кипятят для разрушения бикарбонатов, если они образовались. Отфильтровывают осадок карбонатов стронция и кальция и промывают его водой, содержащей немного соды. Осадок растворяют в разбавленной азотной кислоте, собирая раствор в фарфоровую чашку, полученный азотнокислый раствор выпаривают и высушивают остаток на водяной бане или в термостате.

**Отделение стронция азотной кислотой.** К высушенному осадку нитратов стронция и кальция прибавляют 3—5 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. вес

1,43—1,45) и образовавшиеся кристаллы нитрата стронция растворяют стеклянным пестиком. Раствору дают отстояться, и прозрачную жидкость сливают через стеклянный фильтрующий тигель № 4. Осадок нитрата стронция обрабатывают новой порцией азотной кислоты еще 3—4 раза. После этого осадок растворяют в теплой воде и из возможно малого объема осаждают стронций оксалатом аммония. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , высушивают, прокаливают и взвешивают оксид стронция.

**Отделение стронция ацетоном.**<sup>1</sup> Азотнокислый раствор солей кальция и стронция выпаривают досуха, прибавляют 5—10 мл перегнанного ацетона и оставляют на холоду на 2—3 часа, часто перемешивая. Осадок соли стронция отфильтровывают через небольшой фильтр, смоченный ацетоном, и промывают небольшими порциями ацетона 4—5 раз. При высоком содержании кальция осадок растворяют в азотной кислоте, раствор выпаривают досуха и повторяют обработку ацетоном. Далее осадок растворяют в горячей воде и стронций выделяют в виде оксалата, как описано на стр. 93, или выпаривают раствор стронция с несколькими каплями серной кислоты досуха, остаток прокаливают при невысокой температуре и взвешивают сульфат стронция.

Ввиду несовершенства методов разделения щелочноземельных металлов, особенно при малых их содержаниях, рекомендуется в параллельную навеску анализируемой породы ввести определенные количества оксидов стронция и бария (например по 1—2 мг). Очевидно, что в результате анализа, если он произведен правильно, в параллельной навеске должно быть найдено настолько больше оксидов стронция и бария, сколько их прибавлено. Этот прием «добавок», часто применяемый, дает аналитику уверенность в правильности анализа или указывает порядок и направление ошибки.

## 6. ГАЛОГЕНЫ

### Определение фтора

Содержание фтора в силикатных породах может колебаться в довольно широких пределах. Для малых количеств фтора наиболее надежным и чувствительным является колориметрическое определение с применением цирконализаринового лака.

Большие количества фтора определяют объемным путем — титрованием нитратом тория или осаждением в виде фторохлористого свинца. Весовое определение в виде фторида кальция, ввиду крайней длительности метода, применяется только для одновременного определения кремневой кислоты и фтора при высоком содержании

<sup>1</sup> Chem. Trade, 113, № 2936, 202 (1943); метод разрабатывался Л. Б. Тушилович [8].

последнего. Эти методы изложены в разделе «Фтор и фториды». Здесь мы ограничиваемся описанием колориметрического метода.

Так как все компоненты силикатного анализа рассчитываются на окислы, то сумма результатов анализа получается больше 100%; необходимо вычесть кислород, замещенный в породе фтором. Для этого процентное содержание фтора умножают на отношение атомных весов  $\left(\frac{O}{2F} = \frac{16}{2 \cdot 19} = 0,421\right)$  и найденную величину вычитают из суммы результатов анализа.

**Колориметрическое определение фтора.** Метод основан на изменении окраски цирконализаринового лака: фтор разрушает лак, образуя бесцветное комплексное соединение с цирконием, и окраска раствора переходит из розовой в желтую (цвет самого ализарина). Определению мешает присутствие фосфатов и сульфатов, изменяющих окраску; если применять кислый раствор цирконализаринового лака, то сульфаты не мешают определению фтора.

Метод позволяет определить фтор при содержании от тысячных долей процента до процента. Раствор для определения готовится или предварительным осаждением мешающих элементов по методу, разработанному Н. В. Левенфиш, или выделением фтора в виде  $H_2SiF_6$ .

Метод определения фтора с предварительным осаждением мешающих элементов. Фосфат-ион удаляется осаждением аммиаком с избытком соли железа, при этом осаждается и кремневая кислота. При отсутствии фосфатов основная масса кремневой кислоты (и алюминия) удаляется нагреванием водной вытяжки сплава с карбонатом аммония.

Кремневая и борная кислоты не оказывают влияния на окраску. Избыток соляной кислоты, соли аммония и соли щелочных металлов несколько влияют на окраску, поэтому количество их надо учитывать и при колориметрировании вводить столько же в стандартный раствор. Если присутствует в небольшом количестве хром, придающий желтоватый оттенок раствору, рекомендуется прибавлять несколько капель хромата к эталону.

Опыты показали, что фтор полностью извлекается при однократном сплавлении и выщелачивании сплава.

*В отсутствие фосфорной кислоты* навеску 0,3—1 г сплавляют с 5—6-кратным количеством карбоната калий-натрия или соды. Для сплавления следует брать отвешенное количество карбоната, чтобы учесть это количество при приготовлении эталонов. Сплав выщелачивают горячей водой до разложения, не фильтруя прибавляют 10—15 мл насыщенного раствора  $(NH_4)_2CO_3$  для выделения основного количества кремнезема и алюминия и нагревают до удаления запаха аммиака. Осадок отфильтровывают и промывают горячим 2% раствором  $NH_4Cl$ . Фильтрат упаривают до 50—60 мл, но охлаждению подкисляют соляной кислотой до слабо кислой реакции по лакмусу, переносят в мерную колбу емкостью 100—250 мл и разбавляют до метки водой.

В присутствии фосфорной кислоты навеску 0,3—1 г сплавляют с 5—6-кратным количеством карбоната калий-натрия или соды (отвешенное количество). Сплав выщелачивают горячей водой, вытяжку отфильтровывают. К щелочному фильтрату прибавляют на холоду соляную кислоту (1:1) до отчетливо кислой реакции по лакмусу. К кислому раствору приливают 1—2 мл 20% раствора  $\text{FeCl}_3$ , затем аммиак до ясного запаха и нагревают до кипения. Раствор с осадком оставляют на плитке до коагуляции, отфильтровывают осадок и промывают его 2% раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Фильтрат нагревают до удаления запаха аммиака, переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают.

**Колориметрирование.** Аликвотную часть раствора отбирают в колориметрическую пробирку. Раствор доливают до 45 мл водой, прибавляют из бюретки точно отмеренные 4 мл раствора цирконизализарина, разбавляют до метки водой, перемешивают и через 3—4 часа сравнивают окраску со шкалой стандартных растворов. Сравнить следует розовато-желтые окраски; если цвет раствора желтый, надо взять меньшую алиquotную часть. При очень малом содержании фтора (розовые растворы) колориметрируют весь раствор.

Окраска развивается медленно; поэтому раствор колориметрируют через 3—4 часа. Для проверки рекомендуется оставлять растворы (испытываемые и стандартные) до другого дня.

Колориметрирование производят в пробирках белого стекла и одинакового диаметра (внутренний диаметр 1,5—1,8 см) с меткой на 50 мл или в цилиндрах Эггерца емкостью 50 мл. Можно колориметрировать и в высоких стаканчиках. Применение фотоколориметра не дает хороших результатов; очень удобно пользоваться фотометром (ФМ).

#### Реактивы

1. **Стандартный раствор фторида натрия.** Навеску 2,21 г чистого сухого фторида натрия, дважды перекристаллизованного и высушенного при 105—110°, растворяют в 1 л дистиллированной воды 1 мл раствора содержит 1 мг F. 100 мл этого запасного раствора отбирают в мерную колбу на 1 л и доливают до метки водой. Полученный раствор, содержащий 0,1 мг F в 1 мл, употребляется для приготовления эталонных растворов.

2. **Раствор нитрата циркония** 1,84 г безводного нитрата циркония растворяют в 250 мл воды.

3. **Раствор ализаринового красного.** 0,37 г ализарин-сульфоната натрия (ализарин-S) растворяют в 250 мл холодной воды. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают. Раствор должен быть совершенно прозрачным.

#### Приготовление кислого лака

К 25 мл раствора нитрата циркония (реактив 2) прибавляют 50 мл дистиллированной воды, медленно, при непрерывном помешивании, вливают 25 мл раствора ализарина, разбавляют водой до 500 мл, хорошо перемешивают, добавляют 500 мл 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снова перемешивают. Через час лак готов к употреблению. Кислый лак имеет желтый цвет. При добавлении лака к раствору

пробы, не содержащей фтора, окраска быстро переходит в розовую. С увеличением количества фтора цвет изменяется от розового к желтому. Лак устойчив в течение 1—2 дней.

#### Приготовление шкалы стандартных растворов

В колориметрические пробирки вводят из микробюретки 0,05—0,5 мл стандартного раствора фторида натрия с интервалами 0,05 мл и те же количества соляной кислоты, карбоната калий-натрия и других солей, которые вводились в раствор пробы.

Метод определения фтора с выделением его в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Навеску спекают с двукратным количеством соды при  $500^\circ$  в течение часа [1]. Затем спек растворяют и отгоняют фтор, как описано на стр. 261.

В собранный дистиллат добавляют по каплям 40% раствор  $\text{NaOH}$  до посинения лакмусовой бумажки и упаривают его до объема 150 мл. Нейтрализуют раствор по лакмусу 0,1 н.  $\text{HNO}_3$  (до слабого покраснения лакмуса), переводят в мерную колбу емкостью 200 мл, ополаскивая стакан водой, и доводят объем раствора до метки. Затем колориметрируют фтор, как при первом варианте метода.

#### Определение хлора

Навеску 1—2 г сплавляют с шестикратным количеством соды или, лучше, карбоната калий-натрия. Сплавление следует вести не слишком долго (только до спокойного плавления) и при не слишком высокой температуре. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей немного соды. Фильтрат на холоду подкисляют азотной кислотой, не содержащей хлора, и прибавляют небольшой избыток нитрата серебра, до прекращения выпадения осадка; нагревают до кипения для свертывания осадка и дают отстояться. Все эти операции проводятся не на ярком свету; на солнце осадок темнеет с выделением металлического серебра. Для отстаивания осадок ставят в темное место; при этом следует его оберегать от попадания хлора из воздуха. Лучше всего поместить стакан в кристаллизатор с небольшим количеством воды и накрыть сверху большим стаканом (стр. 202).

Осадок отфильтровывают через тигель с пористым дном № 4, предварительно высушенный и взвешенный, и высушивают при  $130^\circ$  до постоянного веса. Взвешивают хлорид серебра; для пересчета на хлор вес осадка умножают на 0,2474.

Если осадок загрязнен кремневой кислотой, его фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый горячей водой; осадок растворяют в аммиаке, удаляют его избыток нагреванием, пересаждают подкислением азотной кислотой с несколькими каплями нитрата серебра и фильтруют через пористый тигель.

При отсутствии пористых тиглей можно отфильтровать осадок через небольшой бумажный фильтр. Фильтр осторожно озоляют, смачивают остаток 1—2 каплями  $\text{HNO}_3$  для окисления восстановленного серебра, осторожно выпаривают кислоту, затем смачивают 2—3 каплями  $\text{HCl}$  для перевода осадка в хлорид и слабо прокаливают до начала плавления осадка.

Необходимо ставить холостой опыт. Иногда поправка бывает настолько велика, что при невозможности достать другие реактивы от определения малых количеств хлора приходится отказываться.

Для вычисления поправки на кислород, эквивалентный хлору (стр. 134), умножают процентное содержание хлора на дробь  $\frac{16}{35,45 \cdot 2} = 0,22$ .

### 7. БОР

Малые количества бора в силикатах определяют колориметрическим путем. Бор при высоком содержании (турмалин, аксинит) может быть определен объемным путем. В обоих случаях породу разлагают сплавлением с содой или карбонатом калий-натрия. Методы подробно изложены в разделе «Бор и бораты».

### 8. СЕРА

Для определения серы растворимых сульфатов навеску 1—3 г кипятят с соляной кислотой, отфильтровывают нерастворимый остаток и в фильтрате осаждают серную кислоту хлоридом бария (стр. 179).

Общее содержание серы определяют из отдельной навески, разложенной сплавлением с содой и селитрой (стр. 178).

### 9. УГЛЕРОД

Углерод определяют сжиганием навески в трубчатой печи в струе кислорода и поглощением выделяемой двуокиси углерода аскаритом, натронной известью или раствором едкого кали (стр. 41).

Если порода содержит карбонаты, то из одной навески определяют сжиганием суммарное содержание  $\text{CO}_2$ , а из другой —  $\text{CO}_2$  карбонатов разложением кислотой. Вторую величину вычитают из первой и остаток пересчитывают на углерод умножением на 0,2729.

## XV. СПЕЦИАЛЬНЫЕ СЛУЧАИ АНАЛИЗА

### 1. НЕКОТОРЫЕ УКАЗАНИЯ ПО АНАЛИЗУ МИНЕРАЛОВ

При анализе отобранных зерен чистого минерала количество имеющегося в распоряжении материала по большей части очень невелико; чтобы наиболее полно его использовать, приходится

комбинировать определения, обычно выполняемые из отдельных навесок.

В анализ «основной навески» включаются также определения гигроскопической и конституционной воды (или потери при прокаливании). Если определяют потерю при прокаливании, то навеску помещают в платиновый тигель, высушивают в термостате при 105—110° до постоянного веса, далее в том же тигле определяют потерю при прокаливании и затем проводят сплавление с содой. Если содержание воды определяется прямым путем, навеску берут в кварцевую или платиновую лодочку и взвешивание производят в пробирке с притертой пробкой. После определения гигроскопической воды определяют конституционную воду и двуокись углерода; затем навеску переносят в тигель, очищают стенки лодочки сухой содой, которую сыпают в тот же тигель, и далее проводят сплавление. Этот метод неприменим, если порода при прокаливании спекается.

Гигроскопическую воду часто определяют из навески для определения щелочных металлов; высушивание производится обычным путем в бюксе. Не следует сушить навеску для определения закисного железа.

Хром и ванадий также могут быть определены из основной навески, для чего содовый сплав выщелачивают водой и водную вытяжку отфильтровывают. Хром определяют в щелочном растворе по окраске хромата, затем подкисляют вытяжку азотной кислотой и определяют ванадий перекисным методом. После этого водную вытяжку присоединяют к разложенному соляной кислотой нерастворимому остатку и ведут анализ по обычной схеме.

Если титан и железо определяют из навески для закисного железа, осадок полуторных окислов основной навески после растворения в серной кислоте и выделения добавочного кремнезема может быть использован для определения фосфора, бериллия, циркония и редкоземельных элементов; однако, если их содержание очень мало, лучше брать отдельную навеску.

Из навески для щелочных металлов определяют марганец. Если определяют щелочные металлы методом разложения плавиковой и серной кислотами с последующей обработкой спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония, то из этой навески можно определить все основные компоненты, кроме кремнезема. Однако при высоком содержании магния этим методом лучше не пользоваться (стр. 105).

При работе с малыми навесками взвешивание лучше производить на микровесах. При объемных определениях следует пользоваться микробюреткой или употреблять более разбавленные титрованные растворы. Необходимо применять проверенные реактивы и ставить холостой опыт. При объемных определениях следует также вводить поправку на количество титрованного раствора, требуемое для изменения окраски индикатора в данном объеме раствора.

Анализ при малом количестве материала, в особенности с комбинированием навесок, значительно длиннее обычного, так как он требует большого внимания и исключает возможность массовой работы.

Если даже материала и не очень мало, все же для сбережения его, а также реактивов и времени на разложение целесообразно объединять такие определения, где одни из искоемых компонентов выделяются в осадок, другие переводятся в раствор. Так, определения хрома, ванадия, серы, фосфора, хлора, переходящих в водную вытяжку после сплавления, целесообразно объединять с определениями никеля, кобальта, циркония, бария и т. д., если их количества соизмеримы. Определение бария и свинца, отделяемых в виде сульфатов, можно совместить с определением циркония и других элементов, образующих растворимые сульфаты. Нежелательны методы, при которых искомый компонент распределяется между раствором и осадком. Так, метод разложения плавиковой кислотой, являющийся основным методом отделения редкоземельных элементов и кальция от лисбия, тапала, титана, не рационален для определения алюминия, железа и марганца, частично попадающих в осадок.

### Анализ турмалина

При анализе турмалина аналитик встречает ряд затруднений, вызываемых одновременным присутствием значительных количеств бора и фтора и трудностью разложения пробы.

Необходимо учесть следующие замечания.

1. При выделении кремневой кислоты следует удалять бор выпариванием с соляной кислотой и спиртом. Бор загрязняет также осадок хлоридов щелочных металлов, придавая сухому остатку характер стекловидных зернышек; о способах удаления бора — см. стр. 122.

2. Закисное железо редко удается определять обычным путем, так как многие турмалины плохо разлагаются плавиковой и серной кислотами. Обычно приходится применять разложение пробы серной кислотой под давлением (стр. 389). Вследствие относительно высокого содержания кремнезема иногда приходится прерывать нагревание, по охлаждению извлекать трубку и взбалтывать ее содержимое, так как выделяющаяся кремневая кислота обволакивает неразложившиеся частицы.

3. Некоторые турмалины отдают воду при температуре выше 1000°; поэтому воду следует определять методом сплавления с вольфрамом натрия (стр. 39). Если введение вольфрама нежелательно, так как навеску предполагают использовать и для других определений, то приходится устанавливать потерю при прокаливании, учитывая, что фтор удаляется полностью, а бор не улетучивается. Определять содержание воды прокаливанием в трубчатой

печи без плавня не следует, так как фтор будет разъедать кварцевую трубку.

4. Как показали работы Н. В. Левенфиш [4], при объемном определении бора возможен неполный переход его в водную вытяжку содового сплава, если отношение  $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$  в минерале менее 2 : 1. В таких случаях приходится при сплавлении добавлять кремнезем до указанного соотношения.

### Анализ слюд

Вследствие трудности измельчения слюд возможны потери от недостаточно хорошего смешения пробы и реактивов при определении щелочных металлов методом спекания. Проверка полноты разложения растворением остатка в соляной кислоте не всегда достигает цели, так как многие слюды разлагаются кислотами. Следует предварительно прокалывать навеску (стр. 102).

Некоторые слюды отдают воду при очень высокой температуре, причем улетучивается и фтор; поэтому к слюдам относится все сказанное об определении воды в турмалине.

При определении фтора после выделения в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , как показал опыт лаборатории ВИМС, необходимо предварительно спекать навеску с двукратным количеством соды (подробнее см. стр. 136). При высоком содержании фтора рекомендуется разлагать сплав для определения кремнезема в присутствии борной кислоты с последующим удалением бора (стр. 84).

Анализ слюд с высоким содержанием лития описан на стр. 115.

### Минералы группы силлиманита

Минералы группы силлиманита (с общей формулой  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) чрезвычайно стойки по отношению к большинству химических агентов. Их анализ описан в разделе «Алюминий и его руды».

### Анализ хромовых силикатов

Анализ хромовых силикатов (уваровит, волконсконт) целесообразно начинать сплавлением с содой и переводом хрома и алюминия в водную вытяжку. Для полного извлечения алюминия следует при вышелачивании сплава водой добавить едкий натр. В отфильтрованной щелочной вытяжке осаждают алюминий вместе с кремневой кислотой кипячением с нитратом аммония (стр. 394); осадок смывают с фильтра, разлагают соляной кислотой и выделяют кремневую кислоту обычным путем. Можно определить ее и обработкой прокаленного осадка ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ) плавиковой и серной кислотами; при этом требуется большая осторожность при удалении серной кислоты во избежание разбрызгивания.

В фильтрате от алюминия осаждают хром аммиаком после восстановления спиртом и соляной кислотой и определяют его весовым или объемным путем (см. «Хром и его руды»). Нерастворимый остаток после водной вытяжки анализируют по обычной схеме силикатного анализа.

Схемы анализа силикатных минералов с высоким содержанием цветных и редких металлов даны в соответствующих главах.

## 2. АНАЛИЗ ГЛИН

При анализе глин обычно требуются определения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , потери при прокаливании, иногда также щелочных металлов и серы. Так как содержание гигроскопической воды нередко достигает нескольких процентов и колеблется в зависимости от влажности воздуха, анализ следует производить из высушенной навески или одновременно с взятием навески для общего анализа определять гигроскопическую воду высушиванием навески в термостате. Результаты анализа пересчитывают на высушенную при  $105-110^\circ$  навеску.

Для технического анализа, в особенности при массовой работе, следует предпочесть разложение смесью кислот, применяемое при анализе бокситов (стр. 574).

Если вести анализ методом сплавления, навеску необходимо прокалить (не доводя до спекания), так как глины нередко содержат значительные количества органических веществ. Ход анализа обычный; так как содержание титана нередко доходит до 3—4%, то фильтрат от кремневой кислоты часто бывает мутный, на что не следует обращать внимания. Остаток после удаления кремневой кислоты можно считать за полуторные окислы. При высоком содержании титана вес остатка может достигать 0,01—0,015 г.

Железо определяют объемным или колориметрическим методом (с сульфосалициловой кислотой) из аликвотной части раствора после удаления кремневой кислоты (раствор следует прокипятить для разрушения желатинны) или из осадка полуторных окислов. Кремнеземом в осадке полуторных окислов можно пренебречь. Осаждение кальция производится как в обычном силикатном анализе; так как содержание магния почти всегда невысоко, большого избытка оксалата аммония можно не вводить и осадок оксалата кальция можно не пересаживать.

Если определения магния не требуется, кальций можно определить из аликвотной части раствора без отделения полуторных окислов. Магний определяют объемным путем или колориметрическим по фосфору.

Ускоренные методы анализа со сплавлением со щелочью в никелевом тигле и объемным определением кремневой кислоты и алюминия разработаны лабораторией ВИМС и изложены в брошюре П. И. Васильева [2].

### 3. АНАЛИЗ ПОРОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА (пески, кварциты)

В чистых кварцевых песках содержание кремнезема нередко превышает 99%; часто встречаются, однако, пески со значительным количеством силикатов, главным образом полевых шпатов. Высокое содержание кремнезема заставляет изменять обычный ход анализа.

Для чистых высокопроцентных кварцевых песков и кварца правильное определять примеси, а содержание кремнезема давать по разности.

Если требуется определить кремнезём, то это обычно делают из отдельной навески. Методы определения кремнезема при его высоком содержании подробно описаны на стр. 84.

Если кремнезём определялся обработкой плавиковой и азотной или серной кислотами, то при малом количестве материала можно сплавить остаток после отгонки фтористого кремния с содой и далее анализировать как силикат. Лучше определять примеси из отдельной, большей навески (2—10 г, в зависимости от содержания примесей), разложенной плавиковой и серной кислотами (стр. 77). Следует при этом учитывать, что кварц относительно трудно разлагается плавиковой и серной кислотами и что необходимо тонкое измельчение пробы.

Остаток после удаления фтора двукратным выпариванием смачивают 1—2 мл HCl, дают постоять 5—10 мин., разбавляют 20—30 мл воды и дальше ведут анализ по обычной схеме, применяя, конечно, меньшие объемы и меньшие количества реактивов. Необходимо ставить холостой опыт.

Железо определяют колориметрическим путем (роданидным или сульфосалицилатным методом) из аликвотной части раствора или из осадка полуторных окислов (см. «Железо и его руды»). Для этого определения при анализе кварца или песков для стекольной промышленности особенно важна проверка реактивов. Нередко кислоты и сода загрязнены железом в количестве, превышающем его содержание в пробе.

Щелочные металлы можно определять из отдельной навески или из одной навески с остальными компонентами (кроме кремнезема), также применяя разложение плавиковой и серной кислотами. Осаждение карбонатом аммония можно исключить и выделять полуторные окислы вместе с кальцием и магнием спиртово-аммиачным раствором карбоната аммония. Осадок растворяют в соляной кислоте и анализируют по обычной схеме; фильтрат выпаривают и определяют сумму щелочных металлов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бочарова А П Бюллетень ВИМС, № 10, 9 (1951)
- 2 Васильев П И Ускоренный анализ силикатов. Госгеолгиздат, 1951.
- 3 Гровс А Анализ силикатов ИЛ, 1953.

4. Левенфиш Н. В. Анализ турмалина. Труды Центральной лаборатории треста «Русские самоцветы» Вып. 5, 1938.
  5. Ляссье́р А. Анализ силикатов. ИЛ, 1954.
  6. Методические указания по сокращенным анализам. Под ред. В. И. Лисицына Гостеолиздат, 1950.
  7. Морачевский Ю. В. Источники ошибок силикатного анализа. Труды I Совещания химиков ГГРУ. Геолиздат, 1931.
  8. Гумидович Л. Б. Бюллетень ВИМС, № 3, 21 (1956).
  9. Щербов Д. П. Ж. анал. хим., IV, № 3, 152 (1949).
  10. Lymar W. Z. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17, 3 (1945).
  11. Welis R. S. и Stevens R. E. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 6, 439 (1934); см. также Hillebrand и Lundell, [9], стр. 659.
-