

## СУЛЬФАТЫ

В настоящем разделе рассматриваются методы анализа сульфатов щелочноземельных металлов, алюминия и железа. Анализ сульфатов щелочных металлов и магния включен в раздел «Природные соли».

### 1. ГИПС И АНГИДРИТ

*Гипс* ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и *ангидрит* ( $\text{CaSO}_4$ ) — наиболее распространенные сульфатные минералы. Главным процессом, которому они обязаны своим происхождением, является кристаллизация из морской и озерной воды при ее испарении. Однако сульфат кальция образуется и при разнообразных вторичных реакциях, например при взаимодействии известняков и других содержащих кальций пород с растворами сернистых солей и серной кислоты, при реакциях ионного обмена между породами и омывающими их водами и т. д.

Обычными сопутствующими минеральными компонентами являются разнообразные силикаты, кварц, карбонаты кальция и магния, иногда сульфиды железа и тяжелых металлов, в небольшом количестве сульфаты стронция и бария, органические остатки. Сульфаты кальция типичны также для соляных пород, в которых они сопутствуют сульфатам и хлоридам щелочных металлов и магния (ископаемые и озерные соляные отложения, соленосные породы).

Содержание сульфата кальция в породе может колебаться в широчайших пределах. Гипсовые и ангидритовые породы содержат его в больших количествах; породы эти нередко почти мономинеральны и образуют мощные скопления в осадочных толщах. Широко распространены глинистые и мергелистые породы, заключающие значительные содержания гипса или ангидрита; наконец, еще шире распространены породы с малыми и очень малыми содержаниями рассеянного сульфата кальция.

#### 1. ОБЪЕМ АНАЛИЗА

Объем анализа, т. е. перечень подлежащих определению компонентов, естественно, зависит от его цели.

В простейших случаях оказывается достаточным для предварительной, общей оценки состава породы установить содержание в ней сульфата кальция — в форме гипса или ангидрита. Если при этом породе не заключает других сульфатных минералов, кроме определяемого (т. е. отсутствуют сульфаты щелочных металлов, магния, сложные сульфаты типа полигалита), то задача может быть решена путем определения содержания трехоксида серы и расчета по найденной величине содержания искомого минерала. Результаты следует относить к сухой навеске, поэтому одновременно

надо определять гигроскопическую воду. Такой вариант мы будем в дальнейшем изложении называть *упрощенным*.

*Технический анализ* гипса, гипсовых и ангидритовых пород включает определение кремнезема, суммы полуторных окислов (или раздельное определение окисей алюминия, железа и титана), окисей кальция и магния, трехоксида серы, потери при прокаливании и гигроскопической воды. Такой анализ достаточен для оценки состава породы, если она не заключает водорастворимых солей.

Результаты анализа выражаются в процентах соответствующих окислов (а не в ионной форме).

*Более полный анализ* предусматривает определение, помимо указанных, еще ряда компонентов, выбираемых в зависимости как от особенностей состава породы, так и от цели анализа. Сюда входит, например, определение содержания щелочных металлов, окисей стронция и бария, двуоксида углерода, хлора, сульфидной серы и т. д. Иногда расшифровка минерального состава породы требует применения методов *фазового анализа*, главным образом основанных на различном отношении слагающих породу минералов к тем или иным растворителям.

## 2. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ

Гипс и ангидрит относительно мало растворимы в воде. В 100 г воды растворяется

	При 0°	При 45°	При 100°
Гипса, г . . . . .	0,223	0,267	—
Ангидрита, г . . . . .	0,176	—	0,067

Растворимость сульфата кальция значительно повышается в присутствии щелочных солей и солей аммония и еще в большей степени в присутствии соляной кислоты. В табл. 1 приведены данные о растворимости сульфата кальция в соляной кислоте в зависимости от ее концентрации и температуры раствора.

ТАБЛИЦА 1

Растворимость сульфата кальция (г) в 100 мл HCl

Концентрация HCl, вес. %					
0,77		3,06		6,12	
при 25°	при т. кип.	при 1,5°	при т. кип.	при 25°	при т. кип.
0,64	1,12	1,26	3,17	1,53	4,69

Достаточно высокая растворимость сульфата кальция в горячих разбавленных растворах соляной кислоты позволяет принять в качестве основного метода разложения навески обработку ее соляной кислотой с промыванием отфильтрованного нерастворимого остатка сперва горячим разбавленным раствором кислоты, а потом чистой водой. При техническом и полном анализе исследуется и солянокислый раствор и не растворимый в соляной кислоте остаток (последний славляется с содой).

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРЕХОКСИ СЕРЫ

Навеска разлагается соляной кислотой в условиях, обеспечивающих полное растворение гипса (или ангидрита). Нерастворимый остаток отделяется фильтрованием, и в полученном растворе содержание трехоксида серы устанавливается весовым или объемным методом. В связи со склонностью осадка сульфата бария к адсорбции посторонних ионов желателен осадить его из растворов, освобожденных предварительно от кальция; последний отделяется с помощью карбоната аммония. Если кальций ранее не отделен, необходимо принять меры к возможно меньшему ошибке. Ниже описываются варианты методики весового определения серы с предварительным отделением кальция и без него, а также методика объемного определения.

#### Весовое определение трехоксида серы после предварительного отделения кальция<sup>1</sup>

Навеску гипса 0,5 г, а ангидрита 0,3 г растворяют в 30 мл 2 н. HCl, разбавляют раствор до объема около 100 мл и нагревают до кипения, затем прибавляют 3—4 капли 0,2% спиртового раствора метилового красного и нейтрализуют 10% раствором NH<sub>4</sub>OH до появления желтой окраски жидкости. К нейтрализованному раствору прибавляют 40 мл 10% раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и 10 мл 10% раствора NH<sub>4</sub>OH. По отстаивании осадок отфильтровывают через двойной плотный фильтр и промывают водой до исчезновения реакции на хлор-ион в стекающей с воронки промывной воде. Осадок отбрасывают и раствор осторожно подкисляют соляной кислотой (стакан должен быть покрыт стеклом). Затем нагревают раствор до прекращения выделения углекислого газа, прибавляют 1 мл конц. HCl, нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион кипящим раствором хлорида бария (10 мл 10% раствора BaCl<sub>2</sub> + 15 мл воды). Раствор кипятят при постоянном помешивании несколько минут, после чего дают постоять до просветления над осадком и фильтруют через плотный беззолый фильтр. Осадок промывают водой. — сперва путем деканации, затем на фильтре до исчезновения реакции на хлор-ион в промывной воде. Слегка подсушивают фильтр с осадком, помещают его во взвешенный фарфоровый тигель, окончательно высушивают, озоляют и прокалывают осадок до постоянного веса.

Переводный множитель на трехокись серы — 0,343; для расчета содержания гипса пользуются формулой

$$\% \text{ CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{b \cdot 73,75}{a}$$

где  $a$  — навеска, г;

$b$  — вес сульфата бария, г.

<sup>1</sup> ГОСТ 1751—42.

Пересчет на высушенную при 65° (стр. 221) навеску производится как обычно умножением найденной величины процента гипса на 100/100 — с, где с — процент гигроскопической воды.

### Весовое определение трехоксида серы без предварительного отделения кальция

Навеску 0,3—0,4 г тонкоизмельченного материала разлагают 25 мл 2 н. раствора HCl при нагревании в течение 10—15 мин. Если анализируемая порода заключает карбонаты, то навеску предварительно смачивают водой и прибавляют малыми порциями 2 н. раствор HCl до прекращения вскипания, а уже затем вводят указанный выше избыток кислоты.

Раствор разбавляют водой до объема порядка 200 мл и нагревают при периодическом перемешивании около получаса. Горячий раствор фильтруют и нерастворимый остаток промывают несколько раз горячей водой, слегка подкисленной соляной кислотой, а затем чистой водой. Фильтрат, занимающий объем около 300 мл, нейтрализуют раствором аммиака по метиловому красному, прибавляют к нему 3 мл конц. HCl, раствор нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион кипящим же раствором хлорида бария (не более 15 мл 5% раствора), прибавляемым малыми порциями при непрерывном перемешивании раствора. После нескольких часов стояния в тепле осадок отфильтровывают, промывают водой, прокалывают и взвешивают.

### Объемное определение трехоксида серы [5]

Метод основан на разложении навески соляной кислотой, осаждении сульфат-иона из кислого раствора избытком титрованного раствора хлорида бария (без отделения нерастворимого остатка), последующей нейтрализации раствора и осаждении избытка ионов бария в ацетатном буфере избытком титрованного раствора хромата калия. После отделения осадка сульфата бария и хромата бария фильтрованием избыток хромат-иона определяют в фильтрате пометрическим методом.

**Ход анализа.** Навеску 0,2—1 г (в зависимости от ожидаемого содержания сульфат-иона) разлагают соляной кислотой. Если анализируемая порода заключает карбонаты кальция и магния, то навеску смачивают водой и карбонаты разлагают разбавленной соляной кислотой, вводимой малыми порциями до прекращения выделения углекислого газа, после чего раствор разбавляют водой и нагревают на плитке или водяной бане. Затем к раствору прибавляют 5 мл конц. HCl и разбавляют водой до объема порядка 200 мл. При отсутствии карбонатов, естественно, опускают операции их разложения и удаления углекислого газа. Разбавленный кислый раствор нагревают в течение нескольких минут при непрерывном

перемешивании для растворения сульфата кальция, доводят до кипения и вводят из бюретки малыми порциями 0,1 н. раствор  $\text{BaCl}_2$  до прекращения образования осадка при введении новых порций раствора. Прибавляют несколько миллилитров избытка раствора хлорида бария и стакан с раствором оставляют стоять полчаса на плитке или горячей водяной бане. Затем раствор нейтрализуют аммиаком по фенолфталеину; аммиак должен быть свежеперегнанным, свободным от карбонатов. По нейтрализации к раствору прибавляют 5 г  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 5 мл 10% раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Раствор нагревают до кипения и вводят в него, при непрерывном энергичном перемешивании, из бюретки по каплям 0,1 н. раствор  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (приготовленный из расчета эквивалента, равного  $\frac{1}{3}$  мол. веса), пока жидкость над осадком не приобретет заметной желтой окраски. После получасового стояния на горячей плитке или водяной бане раствор вместе с осадком (нерастворимый остаток, сульфат и хромат бария) переносят в мерную колбу емкостью 500 мл. По охлаждении разбавляют раствор водой до метки колбы и тщательно перемешивают. Затем половину раствора отфильтровывают через сухой фильтр в сухую мерную колбу емкостью 250 мл. Отобранную таким образом половину раствора переносят в коническую колбу объемом 500 мл, мерную колбу ополаскивают водой, к раствору прибавляют 15—20 мл конц.  $\text{HCl}$  и 2 г  $\text{KJ}$ . Через несколько минут выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; под конец титрования вводят крахмал.

Расчет производят по формуле

$$\% \text{CaSO}_4 = \frac{[V_1 - (V_2 - 2V_3) \frac{2}{3}] \cdot 4 \cdot 100}{a}$$

где  $V_1$  — объем введенного 0,1 н. раствора  $\text{BaCl}_2$ , мл;

$V_2$  — объем введенного раствора хромата калия, мл;

$V_3$  — объем затраченного на обратное титрование 0,1 н. раствора<sup>1</sup>  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (на  $\frac{1}{3}$  раствора), мл.

$a$  — навеска породы, мг.

Коэффициент  $\frac{2}{3}$  вводится в связи с тем, что хромат калия участвует в реакции сперва как осадитель (эквивалент равен  $\frac{1}{2}$  мол. веса), а при реакции с иодом — как окислитель (эквивалент равен  $\frac{1}{3}$  мол. веса).

Объемным методом трехокись серы может быть определена и в породах с высоким содержанием карбонатов кальция (гипсоносных известняках, мергелях) с удовлетворительной точностью (0,2—0,3 абс. %). Чем выше содержание сульфата, тем меньше относительная ошибка.

<sup>1</sup> Если получаются не точно 0,1 н. растворы, объемы их должны быть соответственно пересчитаны на отвечающие точно 0,1 н.

#### 4. УПРОЩЕННЫЙ ВАРИАНТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

В простейших случаях, когда порода не включает других сульфатов кроме гипса или ангидрита и целью анализа является установление содержания одного из указанных минералов, применяется упрощенный вариант, сводящийся к определению содержания  $SO_3$  одним из указанных выше методов и к определению содержания гигроскопической воды.

##### Определение гигроскопической воды

Гипс начинает терять свою кристаллизационную воду при нагревании до  $80-90^\circ$ ; полностью он теряет гидратную воду несколько выше  $200^\circ$ .

Обычно принятое для определения гигроскопической воды нагревание при  $105^\circ$  недопустимо, если порода включает гипс; содержание гигроскопической воды окажется преувеличенным за счет частичной потери навески гидратной воды.

В связи с этим рекомендуется вести нагревание при температуре не превышающей  $65^\circ$ , для чего необходимо иметь термостат, позволяющий регулировать температуру. Навеску помещают в бюкс; нагревание производят до достижения постоянного веса.

#### 5. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Основная навеска служит для определения кремнезема, суммы полуторных окислов, окислов кальция и магния.

##### Определение кремнезема

Навеску  $0,5 \text{ г}$  тонкоизмельченного материала помещают в стакан и разлагают соляной кислотой. При наличии в породе карбонатов сперва разлагают их при слабом нагревании прибавлением порций разбавленной соляной кислоты до прекращения выделения углекислого газа; затем приливают в раствор немного воды и кипятят несколько минут для удаления углекислого газа. По окончании этих операций, а при отсутствии карбонатов — сразу после смачивания навески прибавляют  $10 \text{ мл}$   $HCl$  (1 : 1), разбавляют раствор горячей водой до объема порядка  $100 \text{ мл}$  и нагревают в течение полчаса при периодическом перемешивании. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его сперва горячей водой, подкисленной соляной кислотой, потом чистой водой. Фильтр с полученным таким образом нерастворимым остатком подсушивают, озолотят в платиновом тигле, прокаливают и взвешивают. Затем смешивают остаток в тигле с шестикратным по весу количеством безводной соды, сплавляют, разлагают сплав соляной кислотой и выделяют кремневую кислоту коагуляцией желатиной так, как описано

на стр. 83. Отфильтрованный осадок кремневой кислоты прокалывают, взвешивают и обрабатывают плавиковой и серной кислотами; после их удаления выпариванием остаток прокалывают и вновь взвешивают. По разности весов до и после обработки кислотами устанавливают вес кремнезема.

Содержание кремнезема, определенное таким образом, несколько преуменьшено, так как часть кремневой кислоты при этом остается в первом кислом фильтрате, — тем большая, чем выше содержание в породе разлагасмых кислотами силикатов; кроме того, выделение кремневой кислоты желатиной после сплавления навески происходит не вполне количественно. Если требуется более точно установить содержание кремнезема, следует выделить часть кремневой кислоты (обычно небольшую), которая осталась в фильтратах; об этом подробнее говорится на стр. 224.

### Определение суммы полуторных окислов

Первый кислый раствор, полученный при определении нерастворимого остатка, соединяют с фильтратом после отделения кремневой кислоты. К объединенному раствору прибавляют серноокислый раствор содового сплава, образованного сплавлением остатка после обработки кремнезема кислотами. Полученный раствор нагревают до кипения и осаждают гидраты окисей трех- и четырехвалентных металлов аммиаком, прибавляемым до отчетливо щелочной реакции по метиловому красному. По отстаивании горячий раствор фильтруют и промывают осадок несколько раз горячим 2% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Затем осадок растворяют в разбавленном горячем растворе азотной кислоты и пересаждают аммиаком в тех же условиях. Хорошо промытый пересаженный осадок высушивают и прокалывают во взвешенном фарфоровом тигле до постоянного веса.

Следует обратить особенное внимание на необходимость перегонки употребляемого раствора аммиака; раствор его должен быть свободным от углекислых солей, так как в противном случае неизбежно увлечение осадком гидроокисей карбоната кальция.

Если необходимо раздельно определить окиси алюминия, железа и титана, то прокаленный осадок окислов сплавляют в фарфоровом тигле с пиросульфатом калия, сплав растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, раствор переносят в мерную колбу и доводят объем его до метки. В аликвотных порциях полученного раствора колориметрически определяют железо и титан. При высоком содержании железа (выше 2—3%) целесообразно определять его объемным путем.

### Определение кальция и магния

Определения производят обычными методами из фильтрата после отделения полуторных окислов. Кальций осаждают оксалатом аммония. Осадок после фильтрования и промывания растворяют в разбавленной серной кислоте, а оско-

бодившуюся шавелевую кислоту титруют 0,2 н. раствором  $KMnO_4$ . Магний осаждают из фильтрата после отделения кальция фосфорнокислой солью и взвешивают в форме пирофосфата.

### Определения из отдельных навесок

**Определение трехоксида серы.** Трехокись серы определяется одним из вариантов весовых методов или объемным путем.

**Определение потери при прокаливании.** При выборе условий определения потери при прокаливании необходимо учитывать состав породы.

Если анализируется гипсовая или ангидритовая порода, не содержащая карбонатов, хлоридов и сульфидов, а заключающая лишь небольшой нерастворимый остаток, то можно ограничиться прокаливанием навески до относительно невысокой температуры, достаточной для полного удаления гидратной воды гипса и недостаточной для разложения сульфата кальция.

Рекомендуется, например, вести прокалывание навески (1 г) в фарфоровом тигле, укрепленном с помощью асбестового кольца в другом фарфоровом тигле большего размера так, чтобы дно верхнего тигля находилось на расстоянии 0,5—1 см от дна нижнего. Наружный тигель покрывается крышкой и нагревается на горелке до красного каления в течение получаса.<sup>1</sup> По охлаждении тигель взвешивается и прокалывание повторяется до постоянного веса.

При сложном составе породы этот метод неприменим. Разложение карбонатов требует высокой температуры (температура диссоциации карбоната кальция выше  $850^\circ$ ); высокой температуры требует обезвоживание каолинита. Однако при высокой температуре неизбежны частичная потеря трехоксида серы сульфатом кальция и улетучивание хлоридов. При любой температуре обжига растет сульфидная сера. Таким образом, наблюдаемая величина потери при прокаливании при сложном составе породы является итогом разнообразных превращений.

При значительном содержании хлоридов от определения потери при прокаливании следует вообще отказаться и содержание воды определять прямым путем (стр. 39).

Если содержание хлоридов мало или если они отсутствуют, а содержание глинистого материала и карбонатов значительно, то навеску породы прокалывают в платиновом тигле до высокой температуры, обеспечивающей полное обезвоживание слагающих породу минералов и полное разложение карбонатов. После взвешивания прокаленной породы вносят в тигель шестикратное количество соды, перемешивают содержимое тигля сухой стеклянной палочкой, сплавляют и по охлаждению выщелачивают сплав водой. По разложении сплава отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают

<sup>1</sup> Если прокалывание ведется в муфеле, температура не должна превышать  $500^\circ$ .

его горячей водой, содержащей немного соды. Фильтр с осадком высушивают, озоляют в том же тигле, слабо прокаливают, смешивают с содой и повторяют сплавление и выщелачивание водой. Соединенные водные вытяжки осторожно подкисляют соляной кислотой, осаждают сульфат бария как обычно и вычисляют содержание трехоксида серы. Разность между общим содержанием ее в породе и содержанием в остатке после прокаливания дает величину трехоксида серы, потерянную при прокаливании. Эту разность вычитают из наблюдаемой величины потери при прокаливании. Исправленная таким образом величина потери при прокаливании отвечает сумме воды, двуоксида углерода и органических остатков, а при наличии в породе сульфидов в эту сумму входит и сульфидная сера. Следует отметить, что потеря сульфидной серы частично компенсируется присоединенным кислородом.

### 6. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ

Полный анализ может ставить своей задачей или более подробную и точную характеристику состава породы, или выяснение количественного распределения того или иного элемента между несколькими одновременно присутствующими его соединениями (фазовый анализ).

### Определение кремнезема

Описанный выше метод определения кремнезема (технический анализ) исходит из допущения, что весь кремнезем при разложении навески остается в нерастворимом остатке. Для более точного определения необходимо учитывать и ту часть кремнезема, которая переходит в раствор.

Если порода содержит много глинистого материала и, следовательно, осадок гидроокисей, выделяемых аммиаком, достаточно велик (3—5% и более и пересчете на окислы), то можно принять, что оставшаяся в растворе кремневая кислота полностью захвачена осадком гидроокисей и следует выделить «дополнительный» кремнезем из прокаленного и взвешенного остатка полуторных окислов так, как это описано для силикатов.

Если ожидаемое содержание полуторных окислов мало, то этот путь дополнительного выделения кремневой кислоты непригоден, полное выделение ее из раствора требует значительного избытка гидроокисей, с которыми она соосаждается. В таких случаях рекомендуется вводить в раствор соль алюминия, не содержащую кремния.

Более надежным путем анализа в подобном рода случаях является сплавление навески (0,5 г) с содой (3 г), выщелачивание сплава водой, отделение нерастворимого остатка фильтрованием и растворение промытого осадка в соляной кислоте. Содовый фильтрат подкисляют соляной кислотой. Оба полученных раствора выпаривают в фарфоровых чашках досуха и кремневую кислоту выделяют обычными приемами. Для облегчения дегидратации в чашку, в которой выпаривается раствор, богатый хлоридом кальция, добавляют 2—3 г NaCl; можно использовать и коагуляцию кремневой кислоты желатиной. Наконец, кремневая кислота при малом ее содержании может быть определена в обоих кислых растворах, без их выпаривания, колориметрическим методом. В последнем случае навеска используется только для определения кремневой кислоты.

### Определение полуторных окислов, кальция и магния

На стр. 222 (технический анализ) описан метод определения полуторных окислов после осаждения их из соединенных фильтратов — после разложения навески и после выделения кремневой кислоты из нерастворимого остатка. Если навеска сплавлялась с содой и сплав выщелачивался водой, то после выделения кремневой кислоты из раствора и осадка получают два кислых фильтрата, которые могут быть соединены и использованы для дальнейшего анализа (подобно описанному выше). В обоих случаях следует учесть, что в осадок гидроксидов попадает кремневая кислота, недовыделенная при предыдущих операциях. Ее следует выделять (стр. 83) для внесения поправок в величину содержания как двуоксида кремния, так и окиси алюминия.

Фильтрат после отделения гидроксидов аммиаком служит для определения кальция и магния, производимого общепринятыми методами.

### Определение бария и стронция

При разложении навески разбавленной соляной кислотой сульфаты бария и стронция, если они имелись в составе породы, останутся в нерастворимом остатке, поскольку присутствующий в растворе сульфат-ион значительно понижает их растворимость. Так как в составе гипсовой или ангидритовой породы можно ожидать, как правило, соединенный стронция и бария лишь в малых количествах, то целесообразно использовать малую растворимость их сульфатов для получения «концентрата» из относительно большей навески анализируемого материала. Дальнейшее разделение щелочноземельных металлов, выделенных в указанный концентрат, основывается, с одной стороны, на различном отношении их хроматов к уксусной кислоте, а с другой — на различной растворимости нитратов кальция и стронция в концентрированной азотной кислоте или ацетоне.

Навеску породы 2—3 г разлагают разбавленной соляной кислотой. Если присутствуют карбонаты, то разложение начинают введением разбавленной соляной кислоты малыми порциями, при умеренном нагревании, до прекращения выделения углекислого газа. По разложении карбонатов, а если они отсутствуют — непосредственно после смачивания навески водой вводят 100 мл разбавленной HCl (1:10). Разложение ведут при умеренном нагревании и частом перемешивании в течение полчаса. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают несколько раз 1% раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Фильтр с осадком подсушивают, озолотят в поместительном платиновом тигле для сплавления и осадок прокалывают. По охлаждении смачивают осадок в тигле водой, прибавляют 5 мл HF и 1 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Тигель нагревают, периодически помешивая его содержимое платиновым шпательом или толстой платиновой проволокой. Таким образом достигается освобождение осадка от кремневой кислоты, что облегчает дальнейший анализ. Кислоты удаляют выпариванием досуха; остаток в тигле слабо прокалывают и взвешивают. Вводят в тигель шестикратное против веса осадка количество соды и сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой и по разрушении его отфильтровывают осадок и промывают его горячим 2% раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте (1:10). Он должен раствориться полностью. В противном случае остаток отфильтровывают, промывают, высушивают, прокалывают и повторяют сплавление с соответствующим уменьшенным количеством соды; сплав выщелачивают таким же образом водой, а нерастворимый остаток растворяют в соляной кислоте и прибавляют раствор к первому солянокислому раствору.

Раствор кипятят для удаления углекислого газа и обработкой аммиаком в присутствии метилового красного отделяют железо (возможно — титан и алюминий). Осадок отфильтровывают, промывают и пересаждают. Очень важно, чтобы применяемый аммиак был свободен от карбонатов.

Из полученного раствора осаждают при нагревании щелочноземельные металлы избытком карбоната аммония. Осадок отфильтровывают и промывают

водой, содержащей немного карбоната аммония и аммиака. Осадок растворяют на фильтре в теплой разбавленной соляной кислоте, раствор кипятят для удаления углекислого газа и по охлаждении нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому. В нейтральном растворе, занимающем объем около 100 мл, разделяют барий, стронций и кальций, как описано в разделе «Силикаты».

Обычно содержание стронция и бария в гипсо- и ангидритносных породах настолько невелико, что во внесении поправок в ранее установленную величину содержания окиси кальция нет необходимости. Если найденные содержания окисей стронция и бария не очень малы и желательно учесть их при расчете содержания окиси кальция, то можно принять, что стронций попал при общем ходе анализа в осадок оксалата кальция, а барий — в осадок фосфата магния, и исходя из этого более или менее справедливого предположения рассчитать поправки и величины как кальция, так и магния.

### Прочие определения

**Определение содержания щелочных металлов.** Щелочные металлы могут входить в состав породы главным образом как составляющие силикатов (если отсутствуют щелочные растворимые соли — галит, мирабилит, тенардит или трудно растворимые типа полигалита, см. «Природные соли»). Наиболее целесообразным методом разложения навески мы считаем кислотную обработку.

Навеску породы 1 г разлагают разбавленной соляной кислотой (1:5) при нагревании и перемешивании. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают, слабо прокалывают в платиновом тигле и по охлаждении обрабатывают смесью 5 мл HF и 2 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1). Кислоты удаляют медленным выпариванием до появления паров серной кислоты. По охлаждении остаток в тигле разбавляют холодной водой и нагревают до растворения солей. Дальнейший анализ ведут так, как описано в разделе «Силикаты».

**Определение двуокиси углерода.** Определение производят так, как описано в разделе «Силикаты».

**Определение трехокси серы.** Определение выполняют из отдельной навески одним из вариантов весового метода (стр. 218).

**Определение свободной и сульфидной серы.** Наряду с основной формой — окисленной серой, свойственной рассматриваемым породам, последние могут заключать сульфиды и свободную серу. Сульфиды могут быть разделены на две группы — разлагаемые соляной кислотой с выделением сероводорода (пирротин, цинковая обманка и т. д.) и не разлагаемые соляной кислотой (пирит, марказит).

Определение свободной серы производят из отдельной навески экстрагированием ее сероуглеродом (стр. 186).

Серу сульфидов, разлагаемых соляной кислотой, определяют также из отдельной навески, в приборе, позволяющем улавливать выделяющийся сероводород титрованным раствором иода (стр. 185). Разложение навески производят соляной кислотой в токе углекислого газа. По окончании разложения навески избыток иода оттитровывают раствором тиосульфата натрия.

Из той же навески, которая служила для определения серы разлагаемых сульфидов, можно определить и серу сульфидов, не разлагаемых соляной кислотой (стр. 186).

**Расчет состава породы.** Для общего расчета минерального состава породы обычно достаточно определения  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CaO}$  связывается с найденным  $\text{SO}_3$  в  $\text{CaSO}_4$ ; избыток кальция связывается в  $\text{CaCO}_3$ , а остаток  $\text{CO}_2$  — с  $\text{MgO}$  в  $\text{MgCO}_3$ . Если при этом остается избыток магния, что часто имеет место, то он, по всей вероятности, принадлежит к разлагаемым соляной кислотой магнийсодержащим силикатам.

## II. БАРИТ И ЦЕЛЕСТИН

Барит  $\text{BaSO}_4$  и целестин  $\text{SrSO}_4$  обязаны образованием главным образом выпадению их из водных растворов в связи с малой растворимостью сульфатов бария и стронция. Барит отлагается преимущественно гидротермальными растворами; обычные его спутники — кварц, сульфиды, иногда плакиновый шпат, примеси сульфатов кальция и стронция. Окислы железа придают кристаллам барита окраску. Целестин обычно сопровождается сульфатами и карбонатами щелочноземельных металлов, иногда серой.

Растворимость сульфатов стронция и бария в воде мала. Так в 100 г воды при 20° растворяется лишь около 15 мг, а при 95° около 18 мг  $\text{SrSO}_4$ . Растворимость увеличивается в присутствии некоторых солей и кислот.

Растворимость сульфата бария значительно ниже растворимости сульфата стронция. Так, 100 г воды при 18° растворяют лишь около 0,2 мг  $\text{BaSO}_4$  (искусственно полученного). Заметно возрастает растворимость сульфата бария в растворах солей (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Растворимость сульфата бария (мг/л)  
в присутствии солей

Соль	Концентрация соли, г/л						
	1	2,5	5	10	25	50	100
$\text{FeCl}_3$	58	72	115	123	150	160	170
$\text{AlCl}_3$	33	43	60	94	116	170	175
$\text{MgCl}_2$	30	30	33	33	50	50	50

Сильно возрастает растворимость сульфата бария в солянокислых растворах. Так, 1 л 30% раствора  $\text{HCl}$  растворяет 60 мг  $\text{BaSO}_4$ . Еще более высокая растворимость сульфата бария в азотной кислоте. Присутствие в растворе ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , равно и  $\text{SO}_4^{2-}$  естественно, резко понижает растворимость сульфата бария. Однако в концентрированной серной кислоте он заметно растворяется.

### I. АНАЛИЗ БАРИТА И БАРИТОВЫХ РУД

Вследствие малой растворимости сульфата бария при анализе приходится барий переводить в карбонат и отделять его от сульфат-иона. Обычно это достигается сплавлением породы с содой и последующей обработкой сплава водой. При этом в нерастворимом

остатке будут находиться карбонаты щелочноземельных металлов и магния, окислы железа и титана, а также, возможно, частично окись алюминия и кремневая кислота. Водная вытяжка содержит сульфаты щелочных металлов, большую часть алюминия и кремневой кислоты.

Неудобством применения этого метода для массовых анализов является его длительность; кроме того, платиновые тигли при этом сильно изнашиваются. Поэтому значительный интерес представляет предложенный в 1954 г. Е. Н. Калмыковой [1] метод разложения баритовых руд спеканием со смесью соды, щавелевой кислоты и нитрата калия в фарфоровых тиглях. Установлено, что карбонизация сульфата бария в основном проходит при 300—400°; процесс завершается кратковременным нагреванием при 600—700°. При таком приеме спекания фарфоровые тигли не страдают.

Бариту в рудах часто сопутствуют витерит ( $\text{BaCO}_3$ ), окислы железа, кварц, плавиковый шпат, карбонаты и сульфаты стронция и кальция; нередко барит связан и с марганцовыми рудами.

Для технических целей обычно требуется определение общего содержания бария и сульфат-иона, содержания в породе собственно барита (т. е.  $\text{BaSO}_4$ ), кремневой кислоты, окиси железа, водорастворимых солей и гигроскопической воды. Полный анализ расширяет этот перечень определением содержания кальция, стронция, магния, алюминия, иногда сульфидной серы, двуокиси углерода и т. д.

Анализ барийсодержащих руд марганца и цветных металлов — см. в соответствующих разделах.

### Определение сульфата бария<sup>1</sup>

Навеску породы около 0,3 г помещают в стакан, прибавляют 5 мл 10% раствора  $\text{HCl}$  и кипятят полчаса. Отфильтровывают остаток через беззольный фильтр, промывают его водой до исчезновения реакции на хлор-ион, высушивают фильтр с осадком, помещают в платиновый тигель, озоляют и прокалывают. Таким образом освобождаются от компонентов породы, растворяющихся в соляной кислоте (карбонатов, гипса и т. д.).

**Разложение остатка сплавлением.** К остатку в тигле прибавляют 5—6-кратное количество соды, перемешивают и сплавляют сперва на слабом, потом на сильном огне (можно в муфеле) до прекращения выделения углекислого газа. Охлаждают тигель, осторожно погружая его дно в холодную воду, и помещают в стакан, в который предварительно наливают 100 мл воды. Раствор нагревают, поставив стакан на горячую водяную баню, и периодически помешивают палочкой до тех пор, пока сплав не разложится. Тигель омывают водой, осадок отфильтровывают и промывают

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ № 4682 — 49 на барит (с небольшими изменениями).

1% раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а затем водой до исчезновения реакции на хлор-ион.

Фильтр с осадком переносят в стакан емкостью 300 мл, прибавляют 10% раствор  $\text{HCl}$  до растворения осадка, отфильтровывают бумажную массу и тщательно промывают ее горячей водой. К раствору, нагретому до кипения, прибавляют 10 мл 10% раствора тепловой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , кипятят 5 мин. и затем оставляют стоять на горячей плитке (бале) в течение 4 час. Выделившийся сульфат бария отфильтровывают через плотный беззольный фильтр, промывают, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают. Вычисляют процентное содержание сульфата бария в навеске.

**Разложение остатка спеканием.** Нерастворимый остаток после обработки соляной кислотой озоляют вместе с фильтром в фарфоровом тигле. Остаток тщательно перемешивают с 10-кратным количеством смеси, состоящей из 100 г безводной  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 40 г безводной  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 7,5 г  $\text{KNO}_3$ . Затем завертывают все в папиросную бумагу и помещают в фарфоровый тигель, на дно которого вложена вчетверо сложенная фильтровальная бумага, смоченная водой (для предупреждения действия соды на тигель). Тигель ставят на плитку с открытой спиралью на 1,5—2 часа (в вытяжном шкафу), затем помещают на 10 мин. в муфель, нагретый до 600—700°. Получившийся спек высыпают в стакан, прибавляют 1 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , обмывают стенки тигля водой, разбавляют раствор до 100 мл и кипятят 5—10 мин. Отфильтровывают углекислые соли и промывают 1—2% раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Осадок карбоната бария растворяют в соляной кислоте и действием серной кислоты осаждают сульфат бария. Более удобным и скорым методом определения бария является амперометрическое титрование его хроматом калия в уксуснокислом растворе. Подробно этот метод описан в статье Е. Н. Калмыковой [1].

### Определение общего содержания бария

Навеску барита сплавляют с содой или спекают с указанной выше смесью соды, щавелевой кислоты и нитрата калия; сплав или спек выщелачивают водой. Если анализируется не чистый барит, то перед осаждением бария следует сначала удалить кремнезем, иначе результаты для бария будут преувеличены. Отфильтрованный и промытый остаток после водной вытяжки растворяют в соляной кислоте и удаляют кремневую кислоту выпариванием (стр. 230). В фильтрате осаждают барий серной кислотой.

Если анализируемая руда содержит значительное количество растворимых примесей, то ее предварительно обрабатывают соляной кислотой (с добавлением азотной в случае содержания в руде сульфидов). Затем к раствору прибавляют 10—20 капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривают досуха. Остаток растворяют в соляной кислоте, к которой прибавлено несколько капель серной.

Нерастворимый остаток отфильтровывают, сплавляют или спекают и выделяют барит, как описано выше.

### Определение трехокиси серы

Трехокись серы можно определить из водной вытяжки содового сплава. Отфильтрованную вытяжку подкисляют соляной кислотой, выделяют кремневую кислоту выпариванием и осаждают сульфатно-хлоридом бария (см. «Гипс и ангидрит», стр. 218).

### Определение кремнезема<sup>1</sup>

**Весовое определение.** Навеску барита 0,5 г смешивают в платиновом тигле с 5—6-кратным количеством соды и смесь сплавляют. Сплав выщелачивают горячей водой, а остаток отфильтровывают и промывают 5% раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (осадок 1). Фильтрат и промывные воды подкисляют соляной кислотой, переносят в фарфоровую чашку и выпаривают досуха. Затем прибавляют 10—15 мл конц.  $\text{HCl}$  и выпаривание повторяют.<sup>2</sup> Остаток в чашке смачивают соляной кислотой и через 5—10 мин. заливают горячей водой, отфильтровывают кремневую кислоту и промывают ее горячей водой (осадок 2).

Осадок 1 переносят в фарфоровую чашку и растворяют в соляной кислоте. Раствор выпаривают досуха, остаток смачивают соляной кислотой и через 5 мин. стояния заливают горячей водой. Отфильтровывают кремневую кислоту и промывают ее водой (осадок 3).

Фильтры с осадками 2 и 3 помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают до постоянного веса при возможно более высокой температуре.

Осадок следует проверить на чистоту, обработав после взвешивания плавиковой и серной кислотами, удалив кислоты выпариванием, прокалив и взвесив остаток. Разность в весе до и после обработки кислотами даст вес кремнезема.<sup>3</sup>

**Колориметрическое определение.** Если содержание кремнезема в породе невелико, то лучше определять его колориметрическим путем по желтой окраске кремнемолибденового комплекса. Навеску разлагают сплавлением с содой (стр. 77). Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают, подкисляют и переносят в мерную колбу. Нерастворимый остаток промывают горячей водой, содержащей немного соды, растворяют в соляной кислоте и переносят в другую мерную колбу. Далее производят колориметриче-

<sup>1</sup> В соответствии с ГОСТ № 4682—49 на барит (с небольшими изменениями).

<sup>2</sup> ГОСТ рекомендует двукратное выпаривание, но необходимость его сомнительна.

<sup>3</sup> ГОСТ не предусматривает контрольного выпаривания с плавиковой и серной кислотами.

ское определение кремневой кислоты в обоих растворах так, как описано для карбонатов. Вычисляют абсолютное содержание кремнезема в каждом из растворов, найденные значения суммируют и рассчитывают процент к навеске.

### Определение железа

Фильтрат после отделения кремневой кислоты описанным выше путем (от осадка 3) подкисляют несколькими каплями азотной кислоты, нагревают, осаждают гидроокиси аммиаком, отфильтровывают осадок и промывают его. Растворяют осадок на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте и тщательно промывают фильтр водой. Раствор выпаривают до объема порядка 25-30 мл и определяют железо объемным или колориметрическим путем в зависимости от его содержания (см. раздел «Железо и его руды»).

### Определение стронция и кальция

Навеску барита 1 г сплавляют в платиновом тигле с шестикратным по весу количеством соды. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой, содержащей немного соды. Осадок растворяют в соляной кислоте. Если осадок полностью не растворяется, нерастворившуюся часть отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают в платиновом тигле, взвешивают и вторично сплавляют с шестикратным количеством соды. Сплав выщелачивают водой так же, как и в первый раз. Отфильтрованный и промытый остаток растворяют в соляной кислоте и полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Затем раствор кипятят для удаления углекислого газа, осаждают гидроокиси железа и алюминия аммиаком, отфильтровывают осадок, промывают его, растворяют в соляной кислоте и пересаждают.

Объем объединенных фильтратов после отделения гидроокисей уменьшают выпариванием и из кипящего раствора осаждают щелочноземельные металлы избытком раствора карбоната аммония. Осадок по отстаивании отфильтровывают и тщательно промывают водой, содержащей немного карбоната аммония и аммиака.

Чтобы быть уверенным в полноте выделения карбонатов, фильтрат выпаривают до небольшого объема, прибавляют азотную кислоту и нагреванием раствора в стакане, покрытом стеклом, разрушают аммонийные соли. По окончании разрушения солей аммония раствор выпаривают досуха, растворяют остаток солей в воде, слегка подкисленной соляной кислотой, и после нейтрализации последней аммиаком из малого объема кипящего раствора действием карбоната аммония доосаждают карбонаты щелочноземельных металлов. Если выпадает осадок, его отфильтровывают, промывают и присоединяют к основному осадку карбонатов.

Полученный осадок карбонатов растворяют на фильтре в теплом разбавленном растворе соляной кислоты и разделяют барий, стронций и кальций (стр. 132).

### Определение потери при прокаливании и гигроскопической воды

Определение потери при прокаливании и гигроскопической воды производится без специальных мер предосторожности обычными способами: высушиванием навески при 105° и прокаливанием ее при достаточно высокой температуре.

## 2. АНАЛИЗ ЦЕЛЕСТИНА

Целестин анализируют, в общем, аналогично бариту. Навеску целестина переводят в раствор также сплавлением с содой и выщелачиванием содового шлага водой, что позволяет отделить щелочноземельные металлы от сульфат-иона.

Разделение щелочноземельных металлов ведут также аналогично описанному для барита. Могут быть использованы два варианта. По одному варианту сперва отделяют хромат бария в присутствии ацетатного буфера, а затем выделяют карбонаты стронция и кальция и после растворения в азотной кислоте и выпаривания разделяют концентрированной азотной кислотой или ацетоном.

По другому варианту из концентрированного азотнокислого раствора сначала выделяют нитраты бария и стронция, а в фильтрате определяют кальций. Далее растворяют осадок нитратов бария и стронция и хроматным методом отделяют барий от стронция.

## III. СУЛЬФАТЫ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

В группу сульфатов алюминия и железа входит довольно много минералов, обязанных происхождением главным образом окислению первичных сульфидов и ряду вторичных процессов, связанных с действием продукта окисления сульфидов — серной кислоты — на вмещающие породы. В соответствии с этим большая часть этих минералов наблюдается в зонах окисления сульфидных месторождений. Относительно малая распространенность и редкость многих из них обусловлена частью значительной их растворимостью, вследствие которой лишь в особых, редких случаях могут создаваться условия для их сохранения, частью же склонностью солей трехвалентных металлов к гидролизу и к образованию более устойчивых основных солей или гидратированных окислов.

Главнейшие из минералов этой группы представлены в табл. 3, в которой приведена также их растворимость и другие свойства.

### 1 АНАЛИЗ СУЛЬФАТОВ, РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ

При анализе растворимых в воде сульфатов железа и алюминия приходится считаться с возможностью окисления закисного железа, протекающего, впрочем, медленно, в особенности в кислых растворах, а также со склонностью солей трехвалентных металлов к гидролизу.

## Сульфаты алюминия и железа

Название	Формула	Основные свойства
Кислая соль		
Ромбоклаз	$\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Растворяется в воде
Средние соли		
Мелантерит	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Зеленый, по обезвоживанию белый. Легко растворяется в воде
Галотрихит	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	При нагревании до $100^\circ$ теряет 18 мол. воды. Легко растворяется в воде
Кокимбит	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	С трудом растворяется в воде. Воду теряет выше $160^\circ$
Квенстедтит	$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Фиолетово-красные кристаллы. Растворяется в воде. Воду теряет подобно кокимбиту
Ромерит	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	До $130^\circ$ теряет 12 мол. воды, выше — остальные. Растворяется в воде
Алуноген	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Растворяется в воде
Квасцы	$\text{R}'_2\text{SO}_4 \cdot \text{R}''_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$\text{R}' - \text{K, Na}; \text{R}'' - \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ . Легко растворяется в воде
Основные соли		
Алуминит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Растворяется в $\text{HCl}$
Фельзобаннит	$2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	При $100^\circ$ теряет 3 мол. воды. С трудом растворяется в $\text{HCl}$
Алуцит	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_2]_2(\text{SO}_4)_2$	Плохо растворяется в $\text{HCl}$ , растворяется в конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$
Ярозит	$(\text{K, Na})[\text{Fe}(\text{OH})_2]_3(\text{SO}_4)_2$	Растворяется в $\text{HCl}$

Если качественная проба покажет, что холодный водный раствор не изменяется быстро на воздухе, т. е. нет заметного окисления и гидролитического расщепления, то навеску 2—3 г растворяют в предварительно прокипяченной холодной воде и по растворении, по возможности быстро, не давая стоять, фильтруют и остаток промывают холодной водой, собирая раствор в мерную колбу емкостью 250 мл. Полученный раствор доливают до метки водой, хорошо перемешивают и в аликвотных частях определяют обычными методами содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , сумму  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  и щелочные металлы.

Если растворение пробы сопровождается заметным окислением железа, навеску растворяют в холодной воде, подкисленной серной кислотой. В этом случае сульфат-ион определяют из отдельной навески.

Для определения закисного железа отобранную порцию раствора подкисляют серной кислотой и непосредственно титруют раствором перманганата калия. По окислению закисного железа в раствор вносят восстановитель ( $H_2S$ ,  $SO_2$ , амальгама цинка) и по удалении избытка восстановителя общее количество восстановленного железа определяют титрованием раствором перманганата калия.

Определение  $SO_4^{2-}$  производят из аликвотной части раствора по подкислении ее соляной кислотой, обычным осаждением хлоридом бария.

Для определения суммы полуторных окислов к отобранной порции приливают немного азотной кислоты для окисления железа и далее осаждают гидроокиси аммиаком. Зная содержание железа, находят по разности содержание алюминия.

Для определения щелочных металлов осаждают аммиаком и карбонатом аммония кальций, алюминий и железо, а фильтрат, содержащий лишь сульфаты щелочных металлов и аммония (если магний отсутствует), выпаривают досуха и прокаливают.

Содержание воды лучше определять прямым путем. Потеря при прокаливании дает суммарное содержание воды и трехоксида серы, принадлежащей железу и алюминию; связанная со щелочными металлами трехокись серы при прокаливании не улетучивается. Если присутствуют кальций и магний, то расшифровка величины потери при прокаливании становится более сложной; рекомендуется вместо прокаливании при высокой температуре, остаток после прокаливании сплавлять с содой и определять серу ( $SO_3$ ), не утраченную при прокаливании. Имея эти данные, нетрудно рассчитать содержание воды.

## 2. АНАЛИЗ СУЛЬФАТОВ, НЕ РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ, НО РАСТВОРЯЮЩИХСЯ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Навеску разлагают разбавленной соляной кислотой, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают, раствор собирают в мерную колбу, доливаемую до метки.

Из отдельных аликвотных частей полученного раствора определяют сульфатную серу, алюминий, железо, кальций, магний и щелочные металлы методами, не отличающимися существенно от описанных выше.

Для определения закисного железа отбирают отдельную навеску, растворяемую в разбавленной серной кислоте. Определение железа перманганатом калия производят без отделения нерастворимого остатка.

Нерастворимый остаток прокаливают, взвешивают и анализируют, в случае необходимости, отдельно. Анализ ведут так, как принято для анализа силикатов.

### 3. АНАЛИЗ СУЛЬФАТОВ, НЕ РАСТВОРИМЫХ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

Не растворимые или лишь частично растворимые в соляной кислоте сульфаты анализируют путем сплавления навески с содой (четырекратным ее количеством). Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Нерастворимый остаток и содовую вытяжку анализируют отдельно.

#### Анализ нерастворимого остатка

Не растворимый в воде остаток смывают водой в фарфоровую чашку, фильтр промывают вначале разбавленной соляной кислотой, а потом водой, собирая раствор в ту же чашку, высушивают, озоляют и прокаливают; золу фильтра вносят также в чашку с раствором.

Солянокислый раствор выпаривают досуха и отделяют, как обычно, осадок кремневой кислоты; его отфильтровывают, промывают и сохраняют (1-й осадок  $\text{SiO}_2$ ). Можно выделить кремневую кислоту коагуляцией ее желатиной, как описано в разделе «Силикаты». Из фильтрата осаждают аммиаком (по метиловому красному) гидроокиси алюминия и железа (если нужно, предварительно прибавляют немного азотной кислоты для окисления железа). Осадок переосаждают, отфильтровывают, промывают и сохраняют (1-й осадок  $\text{R}_2\text{O}_3$ ). Наконец, в фильтрате после отделения гидроокисей обычными методами определяют кальций и магний.

#### Анализ содовой вытяжки

Содовую вытяжку подкисляют соляной кислотой и выпаривают раствор в фарфоровой чашке досуха. Отделяют обычными способами кремневую кислоту (2-й осадок  $\text{SiO}_2$ ) и гидроокись алюминия (2-й осадок  $\text{R}_2\text{O}_3$ ). В фильтрате, подкисленном соляной кислотой, осаждают сульфат-ион хлоридом бария.

Осадки кремневой кислоты (1-й и 2-й) прокаливают, взвешивают, производят контрольное выпаривание с плавиковой и серной кислотами, прокаливают и вновь взвешивают. Остаток после выпаривания кислот сплавляют с небольшим количеством соды, сплав растворяют в соляной кислоте и осаждают аммиаком гидроокиси алюминия и железа (3-й осадок  $\text{R}_2\text{O}_3$ ). Три фильтра с осадками гидроокисей сжигают, прокаливают осадки и взвешивают. Железо и титан определяют из этого осадка (переведя его в раствор сплавлением с пиросульфатом калия) или из отдельных навесок так, как это принято для силикатов. По разности вычисляют процентное содержание окиси алюминия.

Для определения щелочных металлов применяют один из методов, рекомендуемых для силикатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

См раздел «Природные соли», стр. 215.

## ФОСФАТЫ

### I. ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

95% всего фосфора земной коры связано с кальцием и представлено минералом *апатитом* — кальциевой солью ортофосфорной кислоты, содержащей фтор или хлор. Иногда галоген частично замещен гидроксильной группой или карбонат-ионом. Кальций может быть частично замещен марганцем, закисным железом, магнием. Апатитовые породы нередко заключают в небольшом количестве фосфаты редкоземельных элементов.

Апатит широко распространен в качестве акцессорного минерала, в рассеянном состоянии в малых и весьма малых количествах входящего в состав изверженных пород, кристаллических сланцев и осадочных образований. Местные концентрации его в земной коре имеют иногда магматическое, а гораздо чаще осадочное происхождение. Крупнейшее Хибинское (Кольский полуостров) месторождение представляет пример первого типа концентрации апатита, который связан здесь с массивами нефелиновых сиенитов.

Многочисленные месторождения второго типа, обязанные происхождением выпадению из морской воды, носят название месторождений *фосфоритов*. Фосфориты являются сложным минеральным комплексом.

Из сопутствующих апатиту минералов отметим кварц, опал, халцедон, слюды. Содержание этой группы минералов в апатитах колеблется в широких пределах — от 2 до 80%. Также значительно колеблется содержание глауконита, кальцита, доломита, лимонита — от долей процента до 20—30%. К второстепенным компонентам, содержание которых не превышает обычно 2—5%, а чаще выражается долями процента, относятся полевые шпаты, каолинит, шамуазит, шприт. Обычными компонентами являются органические вещества — битумы, гуминовые кислоты и т. д., содержание которых колеблется от долей процента до 2—3%.

Из других фосфатов отметим фосфаты железа — *вивианит*  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , часто встречающийся в бурых железняках, продукт его окисления *керченит*  $(\text{FeOH})_2(\text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и фосфаты редкоземельных элементов — *монацит*, *ксенотим* (см. «Редкоземельные элементы»).

## II. КАЧЕСТВЕННОЕ ПОЛЕВОЕ ОПРОБОВАНИЕ ПОРОД НА ПРИСУТСТВИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Определение фосфорной кислоты основано на образовании желтого осадка фосфоромолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , получающегося при взаимодействии фосфорной кислоты с молибдатом аммония<sup>1</sup> в азотнокислой среде.

**Ход анализа.** Кусок породы с поверхности очищают от пыли и посторонних примесей. Затем перочинным ножом соскабливают с различных мест небольшое количество порошка (по возможности всегда одинаковое, помещающееся на кончике ножа) в фарфоровую чашку. К пробе добавляют раствор молибдата аммония в азотной кислоте до прекращения вскипания 2—3 капли.<sup>2</sup> Реакцию проводят при температуре не ниже 8°.

Ориентировочная оценка содержания фосфорной кислоты производится по шкале, приведенной в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Шкала для ориентировочной оценки содержания фосфорной кислоты

$\text{P}_2\text{O}_5$ , %	Наблюдение изменения в пробе
Отсутствует	Никаких изменений
0,01—0,5	Через 1—2 мин. после прибавления реактива появляются отдельные желтые крупинки
0,5—3	Выпадает очень небольшой, но ясно видимый осадок тотчас же после приливания реактива
3 и выше	Тотчас выпадает обильный желтый осадок

## III. ПОДГОТОВКА ОСНОВНОЙ КИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА

Апатит легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. Некоторые из сопутствующих ему минеральных составляющих породы при кислотной обработке полностью переходят в раствор (кальцит, сидерит, лимонит, доломит и т. д.), другие неполно разлагаются кислотами (глаукоцит), а третьи практически вовсе не растворимы в кислотах (полевые шпаты, кремнезем, каолинит, диопсид и т. д.).

<sup>1</sup> Аналогичную реакцию дают арсенаты.

<sup>2</sup> В случае карбонатных пород и образования зеленой окраски (в присутствии закиси железа и органического вещества) рекомендуется увеличить количество молибденового реактива до 5—6 капель.

Приготовление реактивов указано при количественном определении фосфорной кислоты, стр. 242.

Обычным методом анализа является разложение навески кислотами, отделение не растворимого в кислотах остатка и аналитическое определение компонентов, перешедших в кислотную вытяжку. Нерастворимый остаток, если его состав представляет интерес, анализируют обычными методами силикатного анализа.

В зависимости от цели анализа разложение ведут 10% растворами  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$  или же смесью концентрированных кислот — соляной и азотной (5:1). В последнем случае будет полностью окислена сера пирита и в наибольшей мере разложены трудно разлагаемые кислотами компоненты породы.

Если интересует общий состав породы, нерастворимый остаток сплавляют с содой и раствор сплава, после выделения кремневой кислоты, присоединяют к основному кислотному раствору.

**Ход анализа.** Навеску тонкоизмельченной породы (1—2 г) помещают в стакан емкостью 250 мл, смачивают несколькими миллилитрами воды и осторожно приливают 25 мл конц.  $\text{HCl}$  и 25 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1). Если предполагают определять кремнезем из нерастворимого остатка, то рекомендуется производить кислотную обработку навески в присутствии 0,5 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  для удаления фтора в форме трехфтористого бора. Раствор нагревают, время от времени перемешивая. После получасового нагревания его разбавляют горячей водой, дают некоторое время постоять и фильтруют через беззольный фильтр средней плотности (белая или желтая лента).

Если порода включает разлагаемые кислотами силикаты (что в большинстве случаев имеет место), то рекомендуется к горячему кислотному раствору ( $\sim 60^\circ$ ) прибавить 1—2 мл свежеприготовленного 1% раствора желатинны (или 2—3 капли 10% раствора из ампулы) для коагуляции кремневой кислоты.

Если при основной кислотной обработке прибавлялась борная кислота для удаления фтора, избыток бора необходимо удалить в виде борнометилового или борноэтилового эфира. Для этого к выпаренной досуха в фарфоровой чашке кислотной вытяжке приливают около 20—30 мл насыщенного раствора сухого хлористого водорода в абсолютном метиловом или этиловом спирте и выпаривают на водяной бане до полного удаления эфира и спирта. Неполнота удаления бора сказывается при последующих определениях кремневой кислоты, при обработке ее фтористоводородной и серной кислотами и определении алюминия по разности.

Вытяжки, полученные после выделения кремневой кислоты, присоединяют к основной кислотной вытяжке (или анализируют отдельно). Раствор помещают в мерную колбу, по охлаждению доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Нерастворимый остаток промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Фильтр с осадком подсушивают в термостате, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют и прокалывают при возможно более высокой температуре до постоянного веса.

## IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

При анализе фосфоритов, магматических апатитовых руд и концентратов основным является определение фосфора.

Ниже приводятся некоторые методы определения фосфора в природных фосфатах.<sup>1</sup>

### 1. СТАНДАРТНЫЙ ВЕСОВОЙ ЦИТРАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА:

При этом методе фосфат-ион осаждается магниезильной смесью в форме  $MgNH_4PO_4$  в присутствии лимоннокислого аммония, препятствующего осаждению алюминия, железа, титана и кальция. При последующем прокаливании  $MgNH_4PO_4$  образуется пиррофосфат магния.

**Ход анализа.** Аликвотную часть (25—50 мл) основного раствора, полученного кислотным разложением навески, помещают в стакан емкостью 200—250 мл, приливают 10—15 мл 50% раствора лимоннокислого аммония<sup>2</sup> и нейтрализуют раствором аммиака по фенолфталеину. Если при этом выпадает коллоидальный осадок, что свидетельствует о недостатке лимонной кислоты, — его растворяют прибавлением возможно меньшего количества соляной кислоты, приливают новую порцию раствора лимоннокислого аммония и вновь нейтрализуют раствором аммиака. Раствор при этом должен оставаться прозрачным. Только в случае значительного содержания магния в породе возможно выпадение небольшого кристаллического осадка фосфата магния. К подготовленному раствору медленно при помешивании приливают 30 мл аммиачного раствора магниезильной смеси,<sup>4</sup> через несколько минут добавляют 25 мл 25% раствора  $NH_4OH$  и оставляют на ночь. Осаждение можно ускорить непрерывным перемешиванием раствора. Если есть основание опасаться выпадения вместе с фосфатом магния также и кремневой кислоты (например, когда порода богата легкоразлагаемыми силикатами), то осадок следует переосадить. Осадок отфильтровывают через плотный бумажный фильтр (синяя лента) и промывают 100—150 мл 2,5% раствора  $NH_4OH$ . Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно подсушивают и медленно озоляют, затем прокачивают в муфеле и взвешивают.

Переводный множитель  $Mg_2P_2O_7$  на  $P_2O_5$  — 0,6379.

<sup>1</sup> Весовой метод определения малых количеств фосфора — см. раздел «Железо и его руды».

<sup>2</sup> ГОСТ 3277 — 46.

<sup>3</sup> 500 г лимонной кислоты растворяют в 580 мл 25% раствора  $NH_4OH$  и по охлаждению доводят водой до 1 л.

<sup>4</sup> См. раздел «Препаративная работа», стр. 66.

## 2. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА В ВИДЕ ПИРОФОСФАТА МАГНИЯ ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ФОСФОМОЛИБДАТА АММОНИЯ

При этом методе фосфат-ион осаждают в кислом растворе в виде комплексного фосфомолибдата аммония и затем переосаждают в виде магний-аммонийфосфата; после прокаливании осадка взвешивают пирофосфат магния.

Метод является наиболее точным и применяется при контрольных и арбитражных анализах.

Мы приводим вариант метода с осаждением фосфат-иона нейтральным раствором молибдата аммония. Преимущества этого варианта заключаются в скорости проведения определения и легкости расчета количеств реактивов, необходимых для осаждения фосфат-иона.

**Ход анализа.** Навеску 0,4—1 г фосфорита прокалывают для удаления органических веществ, растворяют в азотной кислоте и выделяют нерастворимый остаток. Фильтрат помещают в мерную колбу

ТАБЛИЦА 2

Объемы реагентов для осаждения фосфат-иона, мл

Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , г	3% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	35% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	35% HNO <sub>3</sub>
0,1	120	30	19
0,01	15	20	10
0,005	15	20	10
0,002	10	15	5
0,001	10	15	5

емкостью 250 мл, доводят водой до метки и берут для определения аликвотную часть раствора (не более 50 мл) с таким расчетом, чтобы содержание пятиокси фосфора не превышало 0,1 г.

Осаждение производят нейтральным 3% раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> в присутствии нитрата аммония и азотной кислоты.

Количества вводимых реагентов, в зависимости от

предполагаемого содержания фосфат-иона (в пересчете на пятиокись фосфора), приведены в табл. 2.

Раствор помещают в стакан емкостью 400 мл, прибавляют нитрат аммония и азотную кислоту (если последней в растворе недостаточно), нагревают почти до кипения и при постоянном перемешивании вливают тонкой струей раствор молибдата аммония, тоже нагретый почти до кипения. Сейчас же выделяется желтый осадок фосфомолибдата аммония. Раствор сильно перемешивают и оставляют (лучше на водяной бане) до полного просветления. Прозрачную жидкость сливают через фильтр, осадок промывают 2—3 раза декантацией 5% раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> в 4% (по объему) растворе HNO<sub>3</sub> и растворяют в 10% NH<sub>4</sub>OH. Затем прибавляют 20 мл 35% раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 2—3 мл 3% раствора молибдата аммония, нагревают, и, прибавляя по каплям азотную кислоту, вновь осаждают фосфомолибдат аммония.

После выделения осадка прибавляют еще 5—6 мл  $\text{HNO}_3$ . Через час осадок отделяют, растворяют в аммиаке и нейтрализуют соляной кислотой, пока образующийся в момент приливания желтый осадок не будет растворяться медленно. Тогда к раствору прибавляют избыток кислой магниальной смеси и по каплям приливают разбавленный аммиак, сильно перемешивая раствор. Когда главная масса кристаллического осадка выделится, добавляют концентрированный раствор аммиака из расчета 10 мл на каждые 100 мл раствора. Если в начале осаждения выпадает аморфный осадок, раствор энергично перемешивают до наступления кристаллизации, не прибавляя избытка аммиака. В том случае когда осадок остается аморфным, его следует растворить в соляной кислоте и осадить снова. Кристаллическому осадку дают отстояться, отфильтровывают его, растворяют в соляной кислоте и пересаждают аммиаком, добавив 2—3 мл магниальной смеси. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , осторожно озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле (стр. 94). Для пересчета на пятиокись фосфора вес осадка умножают на 0,6379.

При анализе фосфатов железа навеску растворяют в соляной кислоте, так как после прокаливания соли железа плохо растворяются в азотной кислоте. Солянокислый раствор выпаривают почти досуха и добавляют азотную кислоту; далее анализ ведут как указано выше.

### 3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА<sup>1</sup>

При этом методе фосфат-ион осаждают в кислом растворе молибдатом аммония в виде комплексного фосформолибдата аммония состава  $(\text{NH}_4)_3(\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; осадок отфильтровывают и растворяют в определенном объеме титрованного раствора щелочи. Избыток щелочи, не вошедший в реакцию, оттитровывают обратно раствором кислоты.

Приводимый ниже вариант объемного молибденового метода определения фосфора применим только при анализе природных фосфатов и не применим при малом содержании фосфора. Другой вариант объемного метода описан в разделе «Железо и его руды», стр. 327.

**Ход анализа.** Для определения берут аликвотную часть основного кислого раствора с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не более 0,05 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Раствор помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, доливают водой до 50 мл, нейтрализуют аммиаком, подкисляют 10 мл  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,2) и прибавляют 5 мл 25% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ .<sup>2</sup> Содержимое колбы перемешивают,<sup>3</sup> прибавляют

<sup>1</sup> ГОСТ 5716—51.

<sup>2</sup> Вместо кислоты и аммиака можно добавить 2—3 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

<sup>3</sup> Если определение производят при температуре 30° и выше, рекомендуется прибавить 1—2 мл 50% раствора лимоннокислого аммония.

50 мл молибденовой жидкости и встряхивают в течение 30 мин. По окончании встряхивания дают осадку осесть, фильтруют через плотный фильтр, промывают осадок 3—4 раза 1% раствором  $\text{HNO}_3$ , а затем насыщенным раствором фосфомолибдата аммония до тех пор, пока для нейтрализации 25 мл промывных вод будет расходоваться не более 0,1 мл 0,1 н.  $\text{NaOH}$ . После этого фильтр с осадком переносят в колбу, где производилось осаждение, приливают 100 мл дистиллированной воды, освобожденной кипячением от углекислого газа, и растворяют осадок в 0,324 н. растворе  $\text{KOH}$ , не содержащем карбонатов, прибавляя щелочь в избытке (3—5 мл). Фильтр разрывают стеклянной палочкой на мелкие части и избыток щелочи титруют 0,324 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии фенолфталеина.

Концентрации титрованных растворов подобраны так, что разность между числом миллилитров щелочи и кислоты, израсходованных при титровании, непосредственно указывает на количество пятиоксида фосфора в миллиграммах, так как 1 мл 0,324 н.  $\text{KOH}$  точно соответствует 1 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$  в фосфомолибдате аммония

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(V_1 - V_2) 0,001 \cdot 100}{a} = \frac{(V_1 - V_2) 0,1}{a}$$

где  $V_1$  — объем едкого кали, пошедший на растворение осадка, мл;  
 $V_2$  — объем серной кислоты, пошедший на обратное титрование, мл;  
 $a$  — навеска, отвечающая взятому для анализа объему вытяжки, г.

#### Реактивы

1. *Водный раствор фосфомолибдата аммония, насыщенный на холоду.* Соль приготавливают осаждением химически чистого фосфата щелочного металла или фосфорной кислоты молибдатом аммония и тщательно отмывают водой от азотной кислоты. Для нейтрализации 25 мл насыщенного раствора этой соли в присутствии фенолфталеина должно расходоваться не более 0,1 мл 0,324 н. раствора  $\text{KOH}$ . При хранении раствор может изменить свою кислотность, поэтому необходимо ее проверять.
2. *Молибденовая жидкость.* 1 л 15% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  вливают при постоянном помешивании в 1 л  $\text{HNO}_3$  (уд. вес 1,2). После двухдневного стояния реактив готов для употребления.
3. *Азотная кислота* — 1% раствор. 11 мл конц.  $\text{HNO}_3$  разбавляют водой до 1 л.
4. *Азотная кислота* — уд. вес 1,2. 424 мл конц.  $\text{HNO}_3$  разбавляют водой до 1 л.
5. *Серная кислота* — 0,324 н. раствор. 324 мл 1 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавляют водой до 1 л.  
 Проверку титра лучше вести по навескам буры. Навеска буры в 0,6178 г соответствует 10 мл 0,324 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (титрование по метилловому оранжевому).
6. *Едкая щелочь* — 0,324 н. раствор. 324 мл 1 н. раствора  $\text{KOH}$  или  $\text{NaOH}$  (не содержащего карбоната) разбавляют водой до 1 л.

**Упрощенный вариант объемного определения фосфора.** Навеску 1—2 г тонкоизмельченной руды обрабатывают в стаканчике емкостью 200 мл при осторожном нагревании в течение 5—10 мин. 20—25 мл 10% раствора  $\text{HCl}$ . К теплomu разбавленному раствору прибавляют 2—3 капли 1% раствора желатины и содержимое стакана (вместе с осадком) переносят в мерную колбу. По охлаждению доводят объем раствора в колбе до метки водой и тщательно переме-

шивают. Затем отбирают пипеткой, не взмучивая осадка, 10—15 мл раствора и помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до 25 мл, прибавляют 2,5 г твердого  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , перемешивают до полного растворения соли и приливают 40 мл «молибденовой жидкости». Содержимое конической колбочки встряхивают в течение 5 мин. По окончании взбалтывания дают осадку осесть (5—10 мин.), фильтруют и в дальнейшем поступают так, как указано на стр. 241.

#### 4. ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Солянокислый раствор фосфатной руды пропускают через колонку, заполненную Н-катионитом, удерживающим катионы; анионы, в том числе и фосфат-ионы, проходят через колонку. Фильтрат, имеющий резко кислую реакцию, нейтрализуют раствором едкой щелочи до  $\text{pH} = 4,6$ ; при этом фосфорная кислота переходит в однозамещенную соль ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). Последующим титрованием до величины  $\text{pH} = 9,1$  однозамещенный фосфат переводят в двузамещенный  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

**Ход анализа.** Тонкоизмельченную навеску (порядка 0,2 г) фосфорной руды переносят в стакан емкостью 150 мл, приливают 15—20 мл 5% раствора  $\text{HCl}$ , покрывают часовым стеклом и кипятят 15 мин.

После охлаждения содержимое стакана разбавляют приблизительно до 100—120 мл водой<sup>1</sup> и пропускают раствор через адсорбционную колонку с Н-катионитом (рис. 1).

На трубку колонки сверху помещают воронку с фильтром для отделения нерастворимого остатка, полученного после кислотного разложения навески. Фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 300—350 мл. Фильтрацию испытуемого разбавленного раствора через катионит производят со скоростью не более 5—10 мл в минуту.

Затем стакан и фильтр промывают несколько раз небольшими порциями холодной воды, чтобы объем промывных вод составлял примерно 100—150 мл и общий объем фильтрата не превышал 230—250 мл.

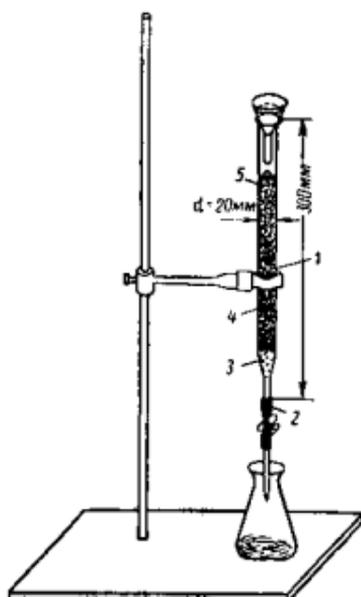


Рис. 1. Адсорбционная колонка

<sup>1</sup> Можно также взять аликвотную часть основной кислотной вытяжки с соответствующим разведением до кислотности не выше 1%  $\text{HCl}$ .

К полученному фильтрату прибавляют 3 капли индикатора метилового красного и по каплям концентрированный раствор щелочи до перехода окраски в желтый цвет. Затем осторожно прибавляют вначале однонормальный, а под конец децинормальный раствор соляной кислоты до перехода окраски индикатора из желтой в слегка розовую ( $\text{pH} = 4,62$ ).<sup>1</sup> После этого прибавляют 1 каплю фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором щелочи до покраснения раствора ( $\text{pH} = 9,1$ ).

Число миллилитров щелочи, пошедшее на титрование, пересчитывают на содержание пятиоксида фосфора в образце.

Содержание пятиоксида фосфора рассчитывают по формуле

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{VK 0,0071 \cdot 100}{a}$$

где  $V$  — объем 0,1 н. щелочи, пошедший на титрование, мл;

$K$  — отношение нормальности раствора щелочи к точно 0,1-нормальному; 0,0071 — вес пятиоксида фосфора, отвечающий 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{NaOH}$ , г;  $a$  — навеска, г.

#### Подготовка адсорбционной колонки

Адсорбционная колонка (рис. 1) представляет собой стеклянную трубку 1 длиной 30—35 см и диаметром 1,5—2 см с оттянутым концом, на который надевают резиновую трубку 2 с винтовым зажимом и стеклянным капилляром для регулирования скорости фильтрации.

В оттянутый конец трубки помещают небольшой слой ваты (тампон) 3 и колонку заполняют 30—35 г зерненого катионита 4 (фракция 0,25—0,5 мм). В верхний конец трубки помещают кружок фильтровальной бумаги с грузиком 5 (стеклянные бусы, кусочек трубки и др.).

Заполненную катионитом (СБС, вофатитом, эспатитом, КУ-1 и др.) адсорбционную колонку предварительно промывают 100—150 мл 5% раствора  $\text{HCl}$  (для зарядки катионита  $\text{H}$ -ионами), а затем водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Адсорбционную колонку, наполненную катионитом с большой емкостью поглощения, можно применить для 5—6 анализов, после чего катионит нужно регенерировать 5% раствором  $\text{HCl}$ .

### 5. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

Колориметрические методы удобны для определения фосфора при малых его содержаниях в бедных рудах, хвостах обогащения и т. д.

Здесь приводится метод молибденовой сини и метод, основанный на восстановлении фосфоромолибденового комплекса металлом.

В разделе «Силикаты» описан метод колориметрического определения малых количеств фосфора, основанный на измерении интенсивности окраски фосфорованадиевомолибденового комплекса. Этот метод позволяет производить определение фосфора без предвари-

<sup>1</sup> При уточненном титровании рекомендуется точку нейтрализации  $\text{pH} = 4,6$  установить потенциометрическим титрованием.

тельного отделения железа и дает очень хорошие результаты. Метод применяется также и при определении фосфора в железных рудах.

### Метод молибденовой сини (Цинцадзе-Марковой)

Метод основан на том, что раствор молибденовой сини, не содержащий восстановителя, в присутствии фосфат-иона после 15—20-минутного нагревания приобретает устойчивую синюю окраску, сохраняющуюся 7—10 дней. В пределах содержания пятиоксида фосфора 0,02—0,30 мг в 100 мл окраска подчиняется закону Бера. Такую же устойчивую окраску дает арсенат-ион. Определению мешает присутствие железа (если содержание его больше 1 мг на 100 мл раствора), нитрат-ион, фтор- и бром-ионы, а также органические кислоты.

**Ход анализа.** Отбирают аликвотную часть основного кислого раствора с таким расчетом, чтобы в ней содержалось 0,05—0,25 мг  $P_2O_5$ . Раствор помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 5 капель раствора  $\alpha$ -динитрофенола и дальнейшие операции производят так, как это описано ниже для приготовления шкалы стандартных растворов. Концентрацию пятиоксида фосфора устанавливают с помощью калибровочного графика.

### Приготовление шкалы стандартных растворов

В качестве исходного вещества для приготовления стандартных растворов применяют однозамещенный фосфат калия, перекристаллизованный, промытый метиловым спиртом и высушенный над серной кислотой.

Навеску 1,9167 г  $KH_2PO_4$  растворяют в воде в мерной литровой колбе, прибавляют 10 мл 1 н. раствора  $H_2SO_4$  и доливают колбу водой до метки. Полученный раствор, в 1 мл которого содержится 1 мг  $P_2O_5$ , разбавляют в двуквой мерной колбе в сто раз, получая второй раствор, содержащий 0,01 мг  $P_2O_5$  в 1 мл.

Далее в серию мерных колб емкостью 100 мл вводят заданные объемы второго (разбавленного) раствора с расчетом получения шкалы растворов с содержанием от 0,02 до 0,25 мг с интервалами в 0,02 мг. Добавляют в каждую колбу по 5 капель насыщенного водного раствора  $\alpha$ -динитрофенола в качестве индикатора, нейтрализуют 2% раствором  $NH_4OH$  до появления желтого оттенка, а затем обесцвечивают раствор разбавленной серной кислотой. Приливают 5 мл разбавленного в 10 раз раствора молибденовой сини (приготовление см ниже), перемешивают раствор, приливают 90—95 мл горячей воды и оставляют стоять на полчаса. По охлаждению растворов доливают колбы водой до метки. Измеряя интенсивность окрасок с помощью фотоколориметра, вычерчивают калибровочный график.

### Приготовление раствора молибденовой сини

В колбу из жаростойкого стекла емкостью 1 л наливают 505 мл 25 н.  $H_2SO_4$ , нагревают до кипения и, сняв колбу с огня, вносят в нее небольшими порциями 20,01 г  $MoO_3$ , содержащего не менее 99,5%  $MoO_3$ . По растворении молибденового ангидрида раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 600 мл и доливают водой до метки. 250 мл изготовленного таким образом раствора (раствор 1), помещают в литровую колбу, добавляют 0,89 г порошкообразного металлического молибдена и очень осторожно нагревают до кипения. Кипячение продолжают в течение 15 мин., время от времени взбалтывая раствор. По охлаждении декантируют раствор в мерную колбу емкостью

250 мл, разбавляют водой почти до метки, снова охлаждают и доводят до метки водой (раствор 2). 5 мл раствора 2 разбавляют водой до 50 мл и титруют 0,1 н. раствором  $KMnO_4$ . Затем раствор 1 смешивают с раствором 2 в таком соотношении, чтобы при титровании 5 мл смеси расходовалось ровно 5 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ . Реактив должен быть 25 н. по серной кислоте. Кислотность его проверяется титрованием раствором щелочи, для чего отбирают пипеткой 5 мл реактива и разбавляют в мерной колбе емкостью 500 мл. На титрование 10 мл этого разбавленного раствора должно пойти 24,9—25,1 мл 0,1 н. раствора  $NaOH$ . Реактив можно хранить до 4 лет (по данным Цинцадзе).

### Определение фосфора в растворах, содержащих железо

Как указывалось на стр. 245, метод колориметрического определения фосфора требует отсутствия в растворе солей окиси железа или весьма малого их содержания.

Железо можно отделить с помощью катионитов. Если фосфор определяется колориметрическим методом, размеры адсорбционной колонки могут быть несколько уменьшены: высота колонки 15—30 см, а количество катионита 10—30 г.

**Ход анализа.** Аликвотную часть основного кислого раствора (10—20 мл) помещают в стакан и обрабатывают раствором щелочи так, чтобы раствор заключал не более 1% кислоты. Далее раствор разбавляют до 30—35 мл водой и фильтруют через колонку со скоростью 10—15 мл в минуту. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100—200 мл в зависимости от ожидаемого содержания фосфора. Далее из алиquotной части полученного раствора, освобожденного от железа, определяют фосфор колориметрическим методом, описанным выше.

### Метод восстановления фосфоромолибденового комплекса метолом

Метод основан на измерении интенсивности окраски синего продукта восстановления фосфоромолибденового комплекса. Восстановление производится раствором метола и сульфита натрия. Преимуществом метода является возможность определения фосфора в более широком интервале концентраций — от 0,5 до 25 мг  $P_2O_5$  в 100 мл раствора; присутствие железа и мышьяка не мешает определению.

**Ход анализа.** В мерные колбы емкостью 100 мл отмеривают от 0,5 до 5 мл стандартного раствора фосфата с содержанием от 0,5 до 5 мг  $P_2O_5$  и доводят водой общий объем раствора в каждой колбе до 50 мл. Затем приливают по 5 мл метолового восстановителя и по 10 мл раствора  $(NH_4)_2MoO_4$  в 10 н. растворе  $H_2SO_4$ . Оставляют стоять 10 мин., после чего приливают по 20 мл раствора  $CH_3COONa$ , доливают водой до метки, перемешивают и переносят в кювету фотоколориметра.

Испытуемые растворы готовят аналогичным путем. В случае сильноокислых вытяжек рекомендуется произвести обработку их концентрированным раствором щелочи до слабокислой реакции.

## Реактивы

1. *Метоловый восстановитель*. 2 г метола и 10 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  растворяют в 150 мл воды. К полученному раствору добавляют 600 мл раствора  $\text{NaHSO}_3$  (с содержанием 20—22%  $\text{SO}_2$ )<sup>1</sup> и воды до 1 л, перемешивают и фильтруют.
2. *Раствор ацетата натрия*. 680 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$  растворяют в 2 л воды.

### 6. ПОЛЕВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ПОМОЩЬЮ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

Фосфорная кислота осаждается молибдатом аммония из азотнокислого раствора и в виде комплексного фосформолибдата аммония. Полученный осадок непосредственно взвешивается в жидкости при помощи гидростатических весов Фигуровского (рис. 2) (метод Г. А. Марковой).

По глубине опускания пластинки в измерительном цилиндре (в миллиметрах), пользуясь калибровочной кривой, предварительно полученной на стандартных растворах, вычисляют процентное содержание пятиокиси фосфора.

*Ход анализа*. Для получения калибровочной кривой точной градуированной пипеткой отбирают 2 и 6 мл<sup>2</sup> стандартного раствора фосфата и помещают в конические колбы емкостью 200—250 мл. Прибавляют по 20 мл 10% раствора  $\text{HNO}_3$  и около 2,5 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и перемешивают до полного растворения соли. Затем прибавляют по 1 капле 10% раствора желатин (или 1 мл свежеприготовленного 1% раствора желатин) и 40 мл «молибденовой жидкости». Содержимое колбочек осторожным вращением в течение 5 мин. перемешивают, после чего оставляют на 15 мин. в покое. Растворы с осадком фосформолибдата аммония из конических колб переносят в измерительные цилиндры 1 с миллиметровыми шкалами (рис. 2). Осадки из колб вымывают небольшими порциями воды, после чего содержимое цилиндров доводят точно до определенного объема (100 мл). Цилиндры закрывают резиновыми пробками и путем 5-кратного перевертывания перемешивают.

Приоткрыв пробку цилиндра, быстро опускают в него подвеску 2, заранее помещенную на крючке стеклянного или металлического шпнца 3, ставят цилиндр на центрированную подставку, отмечают на миллиметровой шкале начальную точку пластинки и замечают время. При погружении подвески пластинка 4 должна находиться на глубине 13—14 см от поверхности жидкости.

По истечении 5 мин. отмечают на сколько миллиметров опустилась пластинка подвески. На основании полученных данных вычерчивают кривую зависимости между глубиной погружения пластинки (в миллиметрах) и содержанием пятиокиси фосфора (рис. 3).

Полученной кривой можно пользоваться только при точном соблюдении указанных условий определения.

При изменении условий опыта или замене даже одной аппаратурной детали кривую необходимо проверить на стандартных растворах фосфата или на образце породы с известным содержанием фосфора.

Пользуясь калибровочной кривой, можно быстро ориентировочно определить содержание в породе пятиокиси фосфора. Для этого навеску тонкоизмельченной воздушно-сухой<sup>3</sup> породы 0,25—1 г помещают в фарфоровую чашку (диаметром 6—7 см) или стакан емкостью 50—70 мл. Затем приливают из мерного цилиндра

<sup>1</sup> Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955, стр. 397.

<sup>2</sup> Опыт показывает, что для количеств 1—60 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$  между результатами гидростатического взвешивания и содержанием пятиокиси фосфора в растворе существует линейная зависимость. Поэтому в полевых условиях вместо построения калибровочной кривой можно нанести на график всего две точки и соединить их прямой.

<sup>3</sup> Увлажненные образцы подсушивают на солнце или на теплой плитке, но при температуре, не превышающей 100°.

точно 20 мл 10% раствора  $\text{HNO}_3$ , перемешивают стеклянной палочкой или легким вращением в течение 2—3 мин и оставляют для отстаивания и полного разложения фосфата на 10—15 мин. Прозрачную жидкость, не взмучивая осадка, сливают в коническую колбу емкостью 200—250 мл. К оставшемуся осадку приливают 10—15 мл воды, снова перемешивают, отстаивают и сливают в коническую колбу. В случае плохо отстаивающихся осадков воду приливают

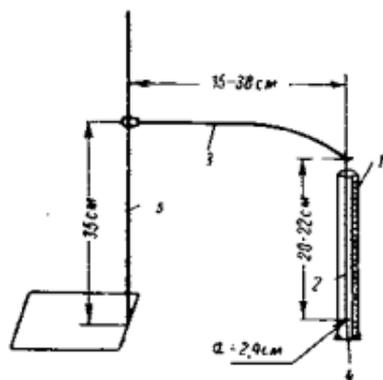


Рис. 2. Схема установки гидростатических весов

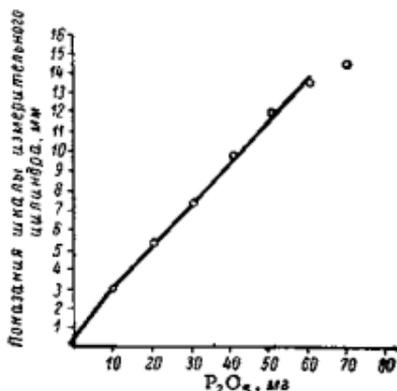


Рис. 3. Калибровочная кривая

и сливают 2—3 раза. К объединенному раствору в конической колбе прибавляют 2,5 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , перемешивают до полного растворения соли и дальше поступают так, как в случае стандартных растворов для получения калибровочной кривой.

При высоком содержании фосфора в породе навеску пробы необходимо уменьшить до 0,25 г, так как применяемые концентрации реактивов и чувствительность шпика гидростатических весов рассчитаны на содержание не более 0,1 г  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

При изменении навески образца до 0,5 г содержание пятиоксида фосфора, указанное в калибровочной кривой (рис. 3), умножают на 2, а при навеске в 0,25 г на 4.

#### Реактивы

1. *Стандартный раствор фосфата* с содержанием 10 мг  $\text{P}_2\text{O}_5$  в 1 мл. 1,9167 г однозамещенного фосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) растворяют в прокипяченной дистиллированной воде, прибавляют 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и доводят объем раствора водой до 100 мл.

2. *Азотная кислота* — 10% раствор. 14 мл  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,36 разбавляют водой до 100 мл.

3. *«Молибденовая жидкость»*. 150 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  растворяют в 1 л воды. По охлаждению раствор вливают небольшими порциями при непрерывном перемешивании в 1 л  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,2 (424 мл конц.  $\text{HNO}_3$  разбавляют водой до 1 л). После двухдневного стояния реактив готов для употребления.

#### Аппаратура (рис. 2)

1. *Измерительный цилиндр 1* на 100 мл с наклеенной шкалой из миллиметровой бумаги.

2. *Стеклоплавная подвеска 2* длиной 20—22 см с пластиной 4 диаметром 24 мм. Легко может быть изготовлена из обычной стеклянной трубочки диаметром

**Сравнение точности различных методов определения фосфора**  
(абсолютные и относительные отклонения, ‰)

Характеристика образца	Методы							
	титратный		объемный		колориметрический		полевой гидро- статический	
	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.	абс.	отн.

По сравнению с методом «двойного осаждения». Содержание  $P_2O_5$  15—25‰

Фосфорит Егорьевского месторождения . . . . .	+ 0,09	+ 0,3	- 0,43	- 1,5				
» Шигровского » . . . . .	+ 0,1	+ 0,6	+ 0,11	+ 0,6				
» Брянского » . . . . .	+ 0,16	+ 0,9	+ 0,48	+ 2,8				
» Уральского » . . . . .	+ 0,51	+ 1,4	+ 0,08	+ 0,2				
Апатит . . . . .	+ 0,07	0,10	+ 0,31	+ 2,5				

По сравнению с объемным методом. Содержание  $P_2O_5$  5—15‰

Конкреция фосфатная . . . . .					- 0,06	- 5,18		
То же . . . . .					+ 0,52	+ 5,19		
» . . . . .					- 0,63	- 7,74		
Фосфорит Полнинского месторождения . . . . .					- 0,35	- 9,10		
То же . . . . .					+ 0,55	+ 2,62		
Фосфорит Ленинградского месторождения							- 0,01	- 0,52
То же . . . . .							+ 0,26	+ 1,24
» . . . . .							+ 0,03	+ 0,19
» . . . . .							- 0,12	- 1,57
» . . . . .							- 0,42	- 3,20

4—5 мм. Трубочку накаливают на пламени газовой горелки и вытягивают. Тонкий конец заканчивают крючком, а утолщенный расплющивают в пластинку со сгиба загнутыми краями.

3. *Стекланный шпиг 3* длиной 35—38 см. Изготавливают из обычной стеклянной палочки диаметром 5—6 мм. Раскаленную на газовой горелке стеклянную палочку вытягивают и тонкому концу ее придают форму крючка.

*Металлический шпиг* (который может быть применен вместо стеклянного) вытягивают из стальной проволоки «серебрянки». Для предохранения от коррозии рекомендуется смазывать шпиг вазелином.

4. *Шпиг металлический 5* с муфточкой для закрепления шлица.

## 7. СОПОСТАВЛЕНИЕ ДАННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

В табл. 3, составленной на основании большого количества аналитических данных, сопоставлены результаты определения фосфора различными методами. В качестве «истинного» содержания фосфора приняты данные определения его методом «двойного осаждения» (магnezиальной смесью после первичного выделения фосфата в виде фосфоромолибдата). Для колориметрического и полевого гидростатического методов результаты сопоставлены со стандартным объемным методом.

## V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ФОСФОРУ

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ

Кальций осаждают в виде оксалата при  $\text{pH}=4$  (индикатор бромкрезоловый зеленый или метиловый оранжевый). В этих условиях соединения железа и алюминия не выпадают в осадок, образуя растворимые комплексные соединения со щавелевой кислотой; фосфат кальция также не осаждается.

**Ход анализа.** Аликвотную часть (5—10 мл) кислотной вытяжки, полученной разложением навески пробы, помещают в стакан емкостью 400 мл и доливают водой до 50 мл. Прибавляют 10 мл 10% раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 20 мл 5% раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и 10 мл 10% раствора  $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ . Смесью разбавляют водой до 300 мл, нагревают до кипения и прибавляют 10 капель 0,05% раствора индикатора бромкрезолового зеленого. Далее приливают из делительной воронки медленно, по каплям, 10% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  до перехода окраски раствора из желтой в зеленую, что соответствует  $\text{pH}=4$ . Раствор умеренно кипятят в течение 5 мин. и оставляют на 2 часа в теплом месте. Затем фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) и промывают 2—3 раза горячим 0,1% раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Для переосаждения осадок оксалата кальция растворяют на фильтре в 20 мл горячей разбавленной 10%  $\text{HCl}$ , собирая раствор в стакан, в котором производилось первое осаждение. Фильтр тщательно промывают горячей водой, к полученному раствору приливают 3—5 мл 5% раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и нейтрализуют аммиаком, как и при первом осаждении. Раствору с выпавшим осадком дают постоять в теплом месте 2—3 часа, после чего фильтруют через плотный фильтр

и промывают горячей водой. Промытый осадок оксалата кальция обрабатывают разбавленной серной кислотой и освободившуюся при этом шавелевую кислоту титруют 0,2 н. раствором  $KMnO_4$ .

1 мл 0,2 н. раствора  $KMnO_4$  соответствует 0,0056 г  $CaO$ .

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИЯ

После отделения кальция в фильтрате определяют магний обычным методом. Для удержания железа и алюминия в растворе перед осаждением магния (в виде фосфата магний-аммония) необходимо добавить к раствору 2—5 мл 10% раствора лимоннокислого аммония. Осадок фосфата магний-аммония необходимо переосадить.

Более точные результаты можно получить, отделив большую часть кальция в виде сульфата и определив далее магний фосфатным методом из фильтрата после осаждения сульфата кальция.

## 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ

Широко распространенным методом определения суммы полуторных окислов в фосфатных рудах является прямой уротропиновый метод осаждения в виде фосфатов. Осаждение железа и алюминия в виде фосфатов производится при определенной величине рН (~5,6), что создается уротропиновым буферным раствором или осаждением в присутствии пиридина, позволяющего тоже точно регулировать величину рН. Кроме того, пиридин является хорошим комплексообразователем для некоторых металлов (марганца).

Для определения суммы полуторных окислов 10—20 мл основной кислотной вытяжки кипятят в течение часа, поддерживая объем раствора постоянным путем добавления воды, чем достигается полное удаление фтора. Затем добавляют 20 мл 3% раствора  $H_3PO_4$ , нейтрализуют аммиаком до появления едва заметной мути, которую сейчас же растворяют в нескольких каплях 10% раствора  $HCl$ , после чего прибавляют 50 мл 10% раствора  $NH_4Cl$  и 50 мл буферного раствора (приготовление см. ниже). Раствор с осадком взбалтывают в течение 1 мин., дают осесть на холоду и отфильтровывают через плотный складчатый фильтр.

Осадок растворяют на фильтре 10% раствором теплой соляной кислоты и фильтр промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан, в котором производилось осаждение. Вторичное осаждение фосфатов полуторных окислов производят следующим образом. К нагретому фильтрату прибавляют 5 мл 3% раствора  $H_3PO_4$ , нейтрализуют аммиаком, появившуюся муть растворяют в нескольких каплях 10% раствора  $HCl$ , прибавляют 5—10 мл 40% раствора  $CH_3COONH_4$  и доводят раствор до кипения. Осадку дают отстояться и отфильтровывают. Промывают горячей водой, содержащей ацетат аммония, озоляют, прокаливают и

обычной горелке или в муфельной печи и взвешивают в виде суммы фосфатов.

Для целей технического анализа можно применить для пересчета на процентное содержание полуторных окислов средний коэффициент 0,48, считая отношение  $Fe:Al$  равным единице.

Если необходимо отдельно определить содержание окиси железа и окиси алюминия, то нужно определить содержание железа и произвести пересчет окиси железа на фосфат.

Переводный множитель  $Fe_2O_3$  в  $FePO_4$  — 1,89. Вычтя из суммы весов фосфатов вес фосфата железа, находят вес фосфата алюминия.

Переводный множитель  $AlPO_4$  в  $Al_2O_3$  — 0,4178.

#### Реактивы

1. *Буферный раствор.* 400 г уротропина растворяют в 700—800 мл воды, фильтруют и объем раствора доводят водой до 1 л. Затем приливают 100 мл конц.  $HCl$ . Величина  $pH$  приготовленного таким образом буферного раствора равняется 5,3—5,4.

2. *Фосфорная кислота* — 3% раствор. 28,5 мл  $H_3PO_4$  уд. веса 1,70 разбавляют водой до 1 л.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Железо в фосфатсодержащих рудах присутствует в двух формах — окисной и закисной. Общее содержание железа определяют из 10—50 мл кислотной вытяжки (или раствора после сплавления) объемным или колориметрическим методом.

**Объемный метод.** В коническую колбу емкостью 250—300 мл помещают отмеренный объем основной кислотной вытяжки и при нагревании осаждают гидроокиси раствором аммиака. Осадок гидроокисей отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1:1), собирая фильтрат в ту же колбочку, в которой производилось осаждение. Затем солянокислый раствор доводят до кипения и по каплям прибавляют раствор хлорида олова до обесцвечивания жидкости. В дальнейшем поступают, как указано в разделе «Железо и его руды».

**Колориметрический сульфосалициловый метод.** Навеску 2—5 г фосфатной породы в стакане емкостью 200 мл разлагают при нагревании 20—50 мл смеси концентрированных кислот ( $HCl + HNO_3$ ). Затем раствор разбавляют горячей водой примерно вдвое и фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл. В случае необходимости определения общего содержания железа нерастворимый в кислотах остаток сплавляют с карбонатом натрия и полученную из сплава вытяжку присоединяют к первой.

Определенный объем испытуемой вытяжки, содержащий 0,05—1 мг  $Fe_2O_3$ , отбирают пипеткой в мерные колбочки и определяют железо, как указано в разделе «Железо и его руды» (стр. 347).

## 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

При определении суммы полоторных окислов уротропиновым (пиридиновым) методом в виде фосфатов алюминий осаждается совместно с железом, титаном и редкоземельными элементами. Содержание окиси алюминия может быть определено по разности, если содержание других элементов, осаждаемых в этих условиях, известно.

Методы определения алюминия по разности не могут претендовать на особую точность и экспрессность, так как для этого нужно знать содержание железа и титана, а также произвести тщательное отделение кремневой кислоты. Даже незначительные ошибки при определении указанных элементов могут исказить результаты для содержания алюминия, получаемого по разности.

Весовые методы прямого определения алюминия с помощью *o*-оксихинолина, танина или купферона, после отделения железа электролизом с ртутным катодом, приведены в разделе «Железо и его руды». Ниже описывается колориметрический алюминоновый метод определения алюминия.

Алюминон — аммонийная соль ауристрикарбоновой кислоты — образует с солями алюминия яркочерный лак.

Железо необходимо отделить электролизом с ртутным катодом или экстрагированием в виде роданида или купфероната, так как оно тоже реагирует с алюминоном. Большие количества кальция и магния, а также фосфат-ион при содержании последнего до 2 мг в 100 мл определению не мешают.

Ход анализа. Вначале готовят стандартные растворы, для чего в мерные колбы емкостью 100 мл отбирают пипеткой 2, 4, 6, 8, 10 мл стандартного раствора соли алюминия с содержанием 0,01 мг  $Al_2O_3$  в 1 мл. Добавляют воды до 20 мл, затем 5 мл 1 н. раствора HCl, 5 мл 3 н. раствора  $CH_3COONH_4$  и 5 мл 0,1% раствора алюминонона. Смесь оставляют на 20 мин., потом прибавляют 0,5 мл 25% раствора  $NH_4OH$  и 0,5 мл 5 н. раствора  $(NH_4)_2CO_3$  и доводят объем растворов в колбах до метки. После перемешивания определяют окраску с помощью фотоколориметра по возможности быстрее, так как она устойчива только в течение часа.

После того как построен калибровочный график, готовят к колориметрированию испытуемый раствор. Для этого аликвотную часть основной кислотной вытяжки или раствора после сплавления навески помещают в мерную колбу емкостью 100 мл, нейтрализуют аммиаком до появления легкой мути, добавляют 10 мл 10% раствора  $H_2SO_4$  и доводят объем до метки, затем, для отделения железа, раствор переносят в аппарат для электролиза с ртутным катодом.

Электролиз проводят в течение 40 мин., после чего раствор сливают и охлаждают, затем пипеткой отбирают в мерные колбы емкостью 100 мл такие объемы его, чтобы содержание окиси

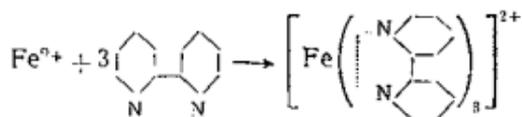
алюминия лежало в пределах 0,01—0,1 мг в 100 мл раствора, и добавляют воды до 20 мл. Далее поступают так же, как и в случае стандартных растворов.

### Реактивы

1. *Стандартный раствор соли алюминия.* Растворяют 0,6537 г  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  в воде, добавляют 1—2 мл 10% раствора  $H_2SO_4$  и разбавляют водой до 100 мл. 1 мл такого раствора содержит 1 мг  $Al_2O_3$  (концентрацию алюминия проверяют весовым методом, ведя прокаливание окиси алюминия при 1100°).
2. *Соляная кислота* — 1 н. раствор. 82 мл  $HCl$  уд. веса 1,19 разбавляют до 1 л.
3. *Ацетат аммония* — 3 н. раствор.
4. *Алюминок* — 0,1% водный раствор. После двухчасового стояния реактив готов к употреблению.

### 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСИ ЖЕЛЕЗА

Лучшим методом для определения двувалентного железа в фосфатных породах является фотоколориметрический метод с применением органического реагента  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила, образующего в интервале  $pH = 3,5-8,5$  с солями двувалентного железа комплексное растворимое в воде соединение, окрашенное в красный цвет [6]



Ионы ферродипиридила отличаются чрезвычайным постоянством состава и большой устойчивостью по отношению к щелочам, кислотам, щелочным сульфидам и кислороду воздуха. Фосфорная кислота, фтор, органические вещества и другие компоненты фосфатных пород не мешают реакции.

Для получения калибровочной кривой готовят серию стандартных растворов соли закиси железа. Исходный стандартный раствор закиси железа получают растворением 0,5462 г перекристаллизованной соли Мора  $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$  в воде, содержащей 10—15 мл 10% раствора  $H_2SO_4$ , и последующим доведением объема до 1 л; 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг  $FeO$ . Содержание закиси железа проверяют объемным методом. Из исходного основного раствора разбавлением водой готовят второй раствор с содержанием 0,01 мг  $FeO$  в 1 мл.

В мерные колбы емкостью 100 мл приливают второй стандартный раствор с таким расчетом, чтобы содержание закиси железа составляло 0,01—0,25 мг с интервалом в 0,02 мг. Затем в каждую колбу прибавляют по 2 капли индикатора тимолового синего и столько буферного ацетатного раствора, сколько понадобится для перевода окраски индикатора в желтый цвет ( $pH = 4,6$ ). После

этого в каждую колбу прибавляют по 1 мл 0,5% раствора  $\alpha,\alpha'$ -дипиридила, слегка взбалтывают раствор, доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Через 30—40 мин. окраска достигает максимума и сохраняется очень долгое время (около 4 мес.).

Заготовив в мерных колбах серию окрашенных стандартных растворов и «нулевой» раствор (содержащий все реактивы, кроме анализируемого вещества), приступают к снятию калибровочной кривой.

Ход анализа. Навеску фосфата 0,5—1 г помещают в колбочку емкостью 250 мл, прибавляют 2—3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 30—40 мл 20% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и быстро закрывают пробкой с клапаном Бунзена. Затем содержимое колбы нагревают, кипятят 10—15 мин., охлаждают и, осторожно открывая пробку, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл. Колбу доливают до метки водой и содержимое тщательно перемешивают. Из полученной кислотной вытяжки берут определенный объем с примерным содержанием 0,15—0,2 мг FeO в 100 мл.

При высоком содержании закиси железа в исходном материале необходимо разбавить кислотные вытяжки. К анализируемым растворам, помещенным в мерные колбочки емкостью 100 мл, прибавляют 1—2 капли индикатора тимолового синего и приливают буферный ацетатный раствор или раствор буры до перехода фиолетовой окраски в слабожелтую ( $\text{pH} = 4,6$ ). Затем прибавляют 1 мл 0,5% раствора  $\alpha,\alpha'$ -дипиридила. Содержимое колбочки взбалтывают, доводят водой до метки и хорошо перемешивают. Через 20—40 мин. окраска раствора достигает максимума и сохраняется в течение суток.

Содержание закиси железа, отвечающее 0,05 мг в 100 мл, является предельным при визуальной колориметрии, так как с меньшим содержанием закиси железа окраска получается слабая и не воспринимается глазом.

При фотоколориметрии чувствительность метода во много раз увеличивается: нижним пределом является 0,01 мг FeO в 100 мл, а верхним пределом — 0,20 мг в 100 мл. Наиболее удобными при работе с фотоколориметром системы Б. В. Михальчука [5] (диск № 4, светофильтры ЖЗС) являются концентрации 0,02—0,25 мг FeO в 100 мл раствора.

#### Реактивы

1. *Раствор  $\alpha,\alpha'$ -дипиридила.* 5 г дипиридила растворяют в воде с 5—8 мл 0,1 н. раствора HCl и объем доводят водой до 1 л.
2. *Индикатор тимоловый синий* — 0,04% спиртовый раствор.
3. *Буферный ацетатный раствор.* 100 мл 2% раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  смешивают с 100 мл 3% раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (не содержащего железа).
4. *Раствор буры.* 10 г  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды.
5. *Раствор фторида натрия.* 1 г NaF растворяют в 100 мл воды.

## 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА

Фтор входит в состав фтор-апатита (до 3,5%).

Наиболее пригодным методом определения фтора при анализе фосфатов следует считать метод дистилляции с хлорной и серной кислотами или с серной кислотой (1:1), гарантирующий количественную отгонку фтора в виде  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в присутствии как аморфной кремневой кислоты, так и больших количеств алюминия, если повысить температуру дистилляции до  $170^\circ$  [3].

В дистилляте фтор определяют объемным методом — титрованием 0,05 н. раствором  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  в присутствии индикатора ализаринового красного или со смешанным индикатором — ализариновый красный + метиленовый синий, или же колориметрическим методом с циркон-ализарином. Ход анализа описан на стр. 261.

При определении фтора ториевым методом исходят из навески 0,1—0,3 г; на титрование должно идти не более 4,5—5 мл 0,05 н. раствора  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ .

Ввиду того, что фтор в фосфатах связан с кальцием в виде  $\text{CaF}_2$ , а при анализе весь кальций принято выражать в виде окиси ( $\text{CaO}$ ), то из суммы результатов анализа следует вычесть количество кислорода, эквивалентное фтору, для чего умножают процентное содержание фтора на 0,421.

## 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА

Навеску растворяют в разбавленной азотной кислоте, содержащей нитрат серебра. Образовавшийся осадок отфильтровывают и выделяют из него хлорид серебра обработкой аммиаком и пересаживанием азотной кислотой. Этот метод определения хлора пригоден при невысоком содержании кремнезема в руде. При содержании в пробе значительного количества веществ, не растворимых в азотной кислоте, навеску сплавляют с карбонатом калия-натрия и определяют ион хлора из водной вытяжки (стр. 136).

## 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Содержание титана и ванадия в фосфатах обычно невелико, поэтому их определяют колориметрическим путем из большой отдельной навески. Сплавляя навеску с содой (или едкой щелочью с последующим насыщением водной вытяжки углекислым газом), можно перевести ванадий в водную вытяжку, а титан — в нерастворимый остаток; одновременно титан отделяется от основной массы фосфата. Определение — см. разделы «Титан» и «Ванадий».

Определение щелочных металлов, марганца, угольной кислоты и т. д. производят обычными методами силикатного анализа. Редкоземельные элементы определяют по методу Борнеман-Старынкевич (см. раздел «Редкоземельные элементы»). Воду следует определять прямым путем.

## 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Во всех фосфоритах СССР присутствуют органические вещества, состоящие из битумов, гуминовых кислот и остаточного угля; содержание углерода колеблется от 0,1 до 1%.

Для определения углерода органического вещества удаляют карбонаты обработкой 10% раствором HCl; органическое вещество остается в нерастворимом остатке и может быть определено объемным или весовым путем.

**Объемное определение** (по Н. В. Тюрину). Нерастворимый остаток отфильтровывают через тигель с пористым дном; органическое вещество в тигле окисляют отмеренным объемом 0,4 н. хромовой кислоты в присутствии катализатора сульфата серебра. Избыток хромовой кислоты оттитровывают 0,2 н. раствором соли закисного железа в присутствии индикатора дифениламина (до перехода окраски раствора из синей в светлозеленую).

**Весовое определение.** Из большой навески фосфорита заготавливают нерастворимый остаток, в котором сконцентрировано органическое вещество, и сушат его при 60° в токе инертного газа. Из этого материала берут навеску в лодочку и помещают в печь для сжигания (стр. 41).

## VI. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ФОСФАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

При малом количестве материала, что обычно имеет место при анализе отобранных минералов, основные определения можно выполнять из одной навески [1].

Прокаленную навеску растворяют в азотной кислоте и дважды выпаривают в платиновой чашке для выделения нерастворимого остатка. Последний лучше анализировать отдельно. Если нужен валовой анализ образца, в нерастворимом остатке определяют кремнезем (стр. 238), затем остаток после обработки плавиковой и серной кислотами сплавляют с содой, растворяют в азотной кислоте и присоединяют к основному раствору. В растворе отделяют и определяют фосфор (стр. 240). Если количество пятиоксида фосфора больше 0,1 г, лучше осаждают ее в двух стаканах и затем соединить фильтраты. Соединенные фильтраты от обоих осаждений выпаривают почти досуха, разбавляют 50 мл воды и отфильтровывают выпавший осадок молибденовой кислоты. Этот осадок должен нацело растворяться в аммиаке и не давать мути с оксалатом аммония; если выпадет осадок, его отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и присоединяют к раствору. Осадок молибденовой кислоты следует проверить на фосфорную кислоту; для этого его раствор в аммиаке подкисляют азотной кислотой; если выпадает желтый осадок, его переосаждают и присоединяют к основному или выпаривают аммиачный раствор во взвешенной чашке, прокаливают и взвешивают в виде  $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$  (стр. 327).

Фильтрат после осаждения молибденовой кислоты дважды выпаривают с соляной кислотой; при этом аммонийные соли разрушаются и выпадает еще часть молибденовой кислоты. Осадок отфильтровывают и проверяют на чистоту, как и первый.

Удаление остатков молибдена производят различно в зависимости от количества полуторных окислов. Если их не слишком много, раствор нейтрализуют аммиаком и осаждают сульфидом аммония. Раствор, окрашенный в красный цвет, содержит элементы II аналитической группы вместе с тиосульфидом молибдена; в осадке остаются элементы III группы. Осадок отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте и разделяют элементы III группы обычными методами. Необходимо проверить осадок на содержание кальция, так как при отстаивании осадка может частично выпасть карбонат кальция.

Фильтрат после осаждения сульфидом аммония осторожно подкисляют соляной кислотой и отфильтровывают выпавший вместе с серой сульфид молибдена. При подкислении не следует давать осадку долго стоять, иначе часть сульфида молибдена может раствориться, окрашивая раствор в голубой цвет. Сульфид молибдена растворяют в горячей водке и испытывают на кальций оксалатом аммония. В фильтрате от молибдена определяют кальций и магний обычным путем. Поредко апатиты содержат стронций; в этом случае осадок оксалатов прокачивают и анализируют, как указано на стр. 132.

Приведенный метод имеет то преимущество, что одновременно с выделением молибдена достигается разделение элементов II и III групп. Однако при анализе фосфатов железа и алюминия отделение через тиосульфид мало удобно, так как получающийся объемистый осадок фильтруется медленно и окклюдирует часть молибдена и кальция. В этих случаях выделение молибдена ведут в кислом растворе под давлением (стр. 802); фильтрат после осаждения сульфида молибдена кипятят для удаления сероводорода, окисляют азотной кислотой или перекисью водорода и разделяют полуторные окислы, кальций и магний, как в анализе силикатов.

При недостатке материала можно определить из этой же лавески редкоземельные элементы. Для этого осадок сульфидов металлов III группы растворяют, удаляют большую часть кислоты выпариванием, разбавляют водой и осаждают редкоземельные элементы щавелевой кислотой; фильтрат дважды выпаривают с азотной кислотой для разрушения щавелевой кислоты и разделяют полуторные окислы обычными методами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. К методике полного анализа фосфорита. Труды I совещания химиков ГГРУ. Госгеолгиздат, 1931.

2. Котяков Ф. И., Ремнев Б. Ф., Буторин Н. П. Анализ кернов нефтяных месторождений. Госгостехиздат, 1948.

3. Маркова Г. А. Зав. лаб., VI, 807 (1937)
4. Маркова Г. А. Зав. лаб., VII, 1360 (1938).
5. Михальчук Б. В. Вестник АН СССР, № 4, 45 (1947).
6. Окпина-Казарникова В. А. Зав. лаб., VII, 1106 (1938).
7. Розанов С. Н., Драгунов С. С. Химический анализ удобрений. Труды НИУИФ, вып. 103 (1933)
8. Тананаев И. В. Новое в весовом и объемном анализе. Труды комиссии по аналитической химии Т. I, 1947.
9. Филиппова А. Г. Зав. лаб., VIII, 98 (1939)
10. Челелевецкий М. Л., Бруцкус Е. Б. Аналитический контроль сульфатного производства. Труды НИУИФ, вып. 114 (1934).
11. Шенцов М. С. Петрография осадочных пород. Госгеолгиздат, 1948.

# ФТОР И ФТОРИДЫ

## I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из фтористых солей наибольшее значение имеет *флюорит*, или *плавиковый шпат*  $\text{CaF}_2$ , содержащий в качестве примесей железо и небольшие количества марганца. В флюорите кальций иногда замещается редкоземельными элементами. Флюорит образуется главным образом при гидротермальных процессах, являясь спутником в месторождениях рудных металлов; имеются также самостоятельные месторождения флюорита промышленного значения. В небольших количествах он встречается в осадочных породах, входит в состав эмали зубов и костяка животных. Флюорит мало растворим в воде и слабых кислотах, заметно растворим в соляной кислоте и полностью разлагается серной кислотой.

Значительно менее распространены фториды алюминия. Из них отметим криолит  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ , встречающийся в пегматитах.

Фтор входит также в состав некоторых фосфатов (фтор-апатит) и силикатов. Так, *топаз*  $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$  может содержать до 20% F; содержание фтора в слюдах может достигать до 8,7% (лепидолит), в турмалине — до 1,2% [5]. Присутствие фтора отмечается также в ряде минералов тантала, ниобия и редкоземельных элементов. Подробнее об этих минералах говорится в соответствующих разделах.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА

Определение фтора может выполняться весовыми, объемными и колориметрическими методами. При содержании фтора до 3—4% наиболее точными являются колориметрическое определение фтора по изменению окраски цирконализаринового лака и объемное определение титрованием раствором нитрата тория. Определение больших количеств фтора производится осаждением его в виде фторхлористого свинца с последующим объемным или весовым определением.

Весовое определение фтора в виде фторида кальция применяется при высоком содержании фтора и в тех случаях, когда требуется определять и содержание кремневой кислоты.

Определению фтора должно предшествовать его отделение от сопутствующих элементов. Для отделения фтора наиболее удобен метод отгонки его в присутствии кварца с серной или хлорной кислотой в виде кремнефтористоводородной кислоты, впервые предложенный И. В. Тананаевым [8], видоизмененный Виллардом и Винтером [12] и усовершенствованный рядом исследователей [1, 10, 11]. Выделение фтора в виде четырехфтористого кремния менее удобно, так как требует более сложной аппаратуры и полного отсутствия влаги.

Фтор может быть выделен также сплавлением навески с кремнеземом и содой и извлечением сплава водой с постепенным отделением мешающих элементов; этот метод значительно уступает предыдущему в скорости, но является универсальным.

### 1. ВЫДЕЛЕНИЕ ФТОРА ОТГОНКОЙ В ВИДЕ КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Отгонка фтора в виде кремнефтористоводородной кислоты производится при 130—150° в присутствии кварца и разбавленной хлорной или серной кислоты.

Количественному выделению фтора мешает присутствие больших количеств окиси алюминия и аморфного кремнезема. Для устранения влияния последнего В. В. Данилова [5] предложила навеску спекать с двукратным количеством соды; при обработке спека водой кремневая кислота получается в форме, не способной к полимеризации.

Как показал опыт лаборатории ВИМС [2], в присутствии органических веществ необходимо предварительно обжигать навеску при невысокой температуре.

В 1955 г. Гримальди с сотрудниками [11] предложил сплавлять навеску породы со смесью соды и окиси цинка (на навеску 1 г берется 1,2 г ZnO и 6 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). При сплавлении должна быть обеспечена окислительная среда, чтобы не пострадал платиновый тигель.

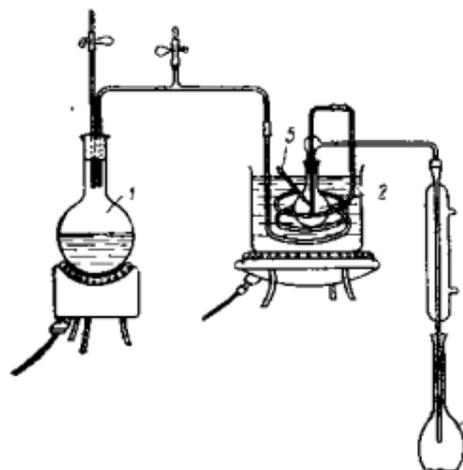
При последующем выщелачивании сплава водой получается чернистый нерастворимый остаток, удерживающий почти весь кремнезем. Фтор отгоняют со смесью 20 мл HClO<sub>4</sub> и 2 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температуре 135—140°; добавка фосфорной кислоты дает возможность отгонять фтор в присутствии больших количеств алюминия.

Прибор для отгонки фтора (стр. 262) состоит из парообразователя 1, перегонной колбы 2 емкостью 200—250 мл,<sup>1</sup> холодильника 3 и приемника 4. Водяной пар из парообразователя пропускают в перегонную колбу 2 через змеевик, погруженный в обогреваемую масляную баню (130—135°). Перегонная колба

<sup>1</sup> Перегонная колба может быть заменена колбой Вюрца, закрытой пробкой с двумя отверстиями (для подачи водяного пара и для термометра). Описание метода отгонки фтора без пропуска водяного пара см. в разделе «Анализ природных вод».

имеет шлифованную пробку, через которую проходит трубка для подачи пара и отводная трубка, соединенная с холодильником 3. Перегонная колба снабжена термометром 5, вставляемым в особый стеклянный карман. Приемником служит колба или стакан.

**Ход анализа.** Если проба не содержит разлагаемых кислотами силикатов, то навеску (0,5—1 г) обжигают в фарфоровом тигле при 500° в течение часа (при отсутствии органических веществ



Прибор для отгонки фтора

в пробе эта операция опускается). Обожженную навеску переносят в перегонную колбу 2 (рис. 1), в которую помещают 20—30 г стеклянных бус и 0,1—0,3 г кварцевого песка. Приставшие к тиглю частицы породы смывают водой в ту же колбу.

Если проба содержит силикаты, навеску спекают в платиновом тигле с двукратным количеством карбоната калия-натрия при 500° в течение часа [2]. По охлаждении спек переносят в стакан и обрабатывают при слабом нагревании 10—20 мл воды до распадаения спека. Затем раствор нейтрали-

зуют 70% раствором  $\text{HClO}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), прибавляемым по каплям до прекращения выделения углекислого газа. После этого содержимое стакана переносят в перегонную колбу и обмывают стакан небольшими порциями воды. Объем жидкости не должен превышать 30—40 мл.

Перегонную колбу погружают в предварительно нагретую (до 140°) масляную баню, нагревают в течение нескольких минут, после чего вливают 35—40 мл 20%  $\text{HClO}_4$  (к 10 мл 70% кислоты добавляют 25 мл воды) или столько же  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Колбу закрывают пробкой, пропускают водяной пар и отгоняют фтор при 130—150°. Перегонку продолжают, пока объем дестиллята не достигнет 150—200 мл; при высоком содержании кремнезема и алюминия объем дестиллята должен быть увеличен до 300—400 мл. Последние порции дестиллята собирают отдельно и испытывают их на содержание фтора; если получаются те же результаты, что для холостой пробы, это свидетельствует о полноте отгонки фтора.

## 2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА<sup>1</sup>

К дистиллату, содержащему фтор, добавляют по каплям 10% раствор NaOH до посинения лакмусовой бумажки и упаривают раствор до 150 мл. Нейтрализуют азотной кислотой до покраснения лакмусовой бумажки, переводят в мерную колбу емкостью 200—250 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Далее берут аликвотную часть раствора и колориметрируют фтор с цирконализарином по методу стандартных серий, как описано на стр. 134. Разница в оттенках лучше всего улавливается глазом при концентрации фтора 0,005—0,01 мг в 100 мл раствора [6].

## 3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА ТИТРОВАНИЕМ НИТРАТОМ ТОРИЯ

Метод определения фтора титрованием нитратом тория отличается высокой точностью и позволяет определять относительно небольшие количества фтора.

При титровании нитратом тория в присутствии ализарина фтор осаждается в виде фторида тория;<sup>2</sup> когда весь фтор осажден, получается розовая окраска торнийализаринового соединения.

Ход анализа. К дистиллату, содержащему фтор, прибавляют по каплям 10% раствор NaOH до посинения лакмусовой бумажки и выпаривают его до 50—60 мл, следя за тем, чтобы раствор сохранил щелочную реакцию. При значительном содержании фтора раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Для титрования берут аликвотную часть по 25—30 мл. Если содержание фтора мало, можно титровать весь раствор. К раствору (или аликвотной части) добавляют 1,5 мл 0,05% раствора ализаринсульфоната натрия (ализариновый красный); при этом раствор окрашивается в розовый цвет. Если цвет раствора оранжевый или желтый, то к нему по каплям добавляют сдкий натр до появления розовой окраски. Затем приливают по каплям соляную кислоту (1 : 50) до перехода окраски в желтую и титруют 0,05 н. раствором  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  до тех пор, пока окраска не станет розовой.

0,05 н. раствор  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  готовят растворением 6,9 г  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в 1 л воды.

Титр раствора устанавливают по чистому фториду натрия в условиях опыта.

<sup>1</sup> Колориметрическое определение фтора без отгонки описано на стр. 134.

<sup>2</sup> Содержание фтора в испытуемом растворе не должно превышать 0,05 г, при более высоком его содержании образующийся осадок четырехфтористого тория окрашивается адсорбированным красителем и определение конечной точки становится затруднительным.

#### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ВИДЕ ФТОРХЛОРИСТОГО СВИНЦА

Метод основан на осаждении фтора в виде фторхлористого свинца, который может быть взвешен или входящий в его состав хлор определен объемным путем; по количеству хлора рассчитывают содержание фтора.

Осаждение фтора производят при  $\text{pH} = 4,5-5,2$ . Алюминий даже при малом содержании, вызывает пониженные результаты. Аналогично влияет бор при его содержании в пробе более  $0,05 \text{ г}$ . Большие количества аммонийных и щелочных солей также мешают определению фтора.

Фосфаты и карбонаты не мешают объемному определению фтора; при весовом методе они должны быть предварительно удалены. Небольшие количества кремнезема не мешают определению, но при содержании свыше  $5 \text{ мг}$  затрудняется фильтрование осадка.

Осадок фторхлористого свинца заметно растворим в воде, особенно при нагревании. Поэтому его промывают насыщенным раствором фторхлористого свинца и только под конец один раз холодной водой.

**Ход анализа.** В дистиллат, содержащий кремнефтористоводородную кислоту, добавляют  $10\%$  раствор  $\text{NaOH}$  до посинения лакмусовой бумажки и упаривают его до объема  $250 \text{ мл}$ . Затем добавляют  $2-3$  капли бромфенолового синего,  $3 \text{ мл}$   $10\%$  раствора  $\text{NaCl}$ , нейтрализуют разбавленной ( $1:3$ ) азотной кислотой, пока окраска не перейдет в желтую, и прибавляют  $0,1 \text{ н}$ . раствор  $\text{NaOH}$  до появления синей окраски. После этого добавляют  $2 \text{ мл}$   $\text{HCl}$  ( $1:1$ ),  $25 \text{ мл}$   $20\%$  раствора  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  и  $5 \text{ г}$   $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Раствор при частом перемешивании нагревают на водяной бане в течение  $30 \text{ мин.}$  и оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают один раз холодной водой, затем насыщенным раствором фторхлористого свинца и под конец еще раз холодной водой. Осадок вместе с фильтром помещают в стакан емкостью  $100 \text{ мл}$ , добавляют  $50 \text{ мл}$   $\text{HNO}_3$  ( $5:95$ ) и нагревают на водяной бане до растворения ( $5-10 \text{ мин.}$ ). Затем добавляют из бюретки небольшой избыток  $0,1 \text{ н}$  раствора  $\text{AgNO}_3$  и снова нагревают на водяной бане, защищая от яркого света, до коагуляции хлорида серебра. Жидкости дают охладиться, фильтруют ее и промывают осадок водой, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты. В фильтрате оттитровывают избыток серебра. Для этого добавляют  $4 \text{ мл}$  раствора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ,  $1 \text{ мл}$  конц.  $\text{HNO}_3$  и титруют  $0,1 \text{ н}$ . раствором  $\text{NH}_4\text{CNS}$ .  $1 \text{ мл}$   $0,1 \text{ н}$ . раствора  $\text{AgNO}_3$  соответствует  $0,0019 \text{ г}$  фтора.

Содержание фтора вычисляют по формуле

$$F_{\text{в п}} = \frac{(V_1 - V_2K) T 100}{a}$$

где  $V_1$  — объем раствора нитрата серебра,  $\text{мл}$ ;

- $V_2$  — объем раствора роданида аммония, пошедший на обратное титрование, мл.  
 $K$  — соотношение объемов растворов нитрата серебра и роданида аммония.  
 $T$  — титр раствора нитрата серебра по фтору;  
 $a$  — навеска, г.

#### Реактивы

1. Железоаммонийные квасцы  $K$  насыщенному на холоду раствору квасцов прибавляют азотную кислоту до исчезновения бурой окраски.
2. Насыщенный раствор фторхлористого свинца  $10$  г  $Pb(NO_2)_2$  растворяют в  $100$  мл воды. Отдельно растворяют  $1$  г  $NaF$  в  $100$  мл воды, содержащей  $2$  мл конц.  $HCl$ . Оба раствора сливают вместе, перемешивают, дают осадку отстояться и осторожно сливают жидкость. Осадок несколько раз промывают декантацией, затратив на промывание около  $200$  мл воды. Затем к осадку приливают  $1$  л холодной воды и, время от времени перемешивая, оставляют на сутки. Раствор декантируют и употребляют для промывания осадка фторхлористого свинца.
3. Бромфеноловый синий —  $0,1\%$  спиртовой раствор.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

Определение фтора и кремнезема из одной навески может быть выполнено двумя вариантами. По первому варианту фтор выделяют в форме фторида кальция, а по второму — в виде фторхлористого свинца.

#### 1. ВЫДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ВИДЕ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ

##### Определение фтора

Навеску силиката разлагают сплавлением с карбонатами щелочных металлов и в водной вытяжке сплава выделяют алюминий и кремневую кислоту карбонатом аммония, затем окисью цинка. В фильтрате осаждают фтор в виде фторида кальция.

Осадки, полученные при отделении водной вытяжки сплава и при последующих обработках раствора, соединяют и выделяют кремневую кислоту выпариванием с соляной кислотой.

Помимо трудоемкости и длительности, определение фтора этим методом не отличается большой точностью главным образом вследствие относительно высокой растворимости фторида кальция; кроме того, взвешиваемый осадок нередко содержит различные загрязнения, вносимые в ходе анализа.

Для обеспечения полноты выделения фтора и получения хорошо фильтрующегося осадка фторид кальция осаждают совместно с карбонатом кальция. При этом осаждении избыток соды может вызвать частичное растворение фторида кальция по реакции:  $CaF_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaF$ , поэтому для связывания избытка соды к раствору прибавляют хлорид кальция до обесцвечивания фенолфталеина. Далее фторид кальция отделяют от карбоната кальция растворением последнего в уксусной кислоте; перешедшие

в раствор небольшие количества фторида кальция выделяют повторным выпариванием фильтратов.

Несмотря на длительность, метод сохраняет свое значение для силикатов с высоким содержанием фтора. При определении кремнезема с малым содержанием фтора можно не считаться (см. «Силикаты»).

**Ход анализа.** Навеску 1—2 г сплавляют с 5—6-кратным количеством карбоната калий-натрий при не слишком высокой температуре. Если порода содержит мало кремнезема, его следует добавить.

Сплав выщелачивают водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. К водной вытяжке прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и осторожно нейтрализуют азотной кислотой до тех пор, пока окраска раствора не начнет бледнеть; если нейтрализация проведена недостаточно осторожно и раствор обесцветился, сейчас же добавляют соды. Затем к раствору прибавляют 4 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (в виде твердой соли или насыщенного раствора) и оставляют в теплом месте на 24—48 час. После этого раствор выпаривают почти досуха, разбавляют водой и отфильтровывают осадок кремневой кислоты и гидроокси алюминия. Осадок промывают горячей водой, фильтрат помещают в платиновую или глубокую фарфоровую чашку и нейтрализуют по каплям азотной кислотой (1:4) до обесцвечивания раствора, закрывая чашку часовым стеклом. Раствор кипятят, причем окраска снова появляется, после чего его опять охлаждают и нейтрализуют кислотой. Эту операцию повторяют до тех пор, пока раствор не будет обесцвечиваться от прибавления лишь нескольких капель кислоты. Если при этом выделяется осадок, его отфильтровывают и промывают горячей водой. К фильтрату прибавляют 1—2 мл раствора аммиака цинка,<sup>1</sup> кипятят до полного прекращения выделения аммиака и отфильтровывают осадок, состоящий из силиката цинка и окиси цинка. При этом полностью удаляется оставшаяся в растворе кремневая кислота.

К фильтрату после осаждения кремневой кислоты аммиаком цинка прибавляют раствор нитрата серебра до прекращения образования осадка и сильно перемешивают. Выпадает желтый осадок фосфата серебра или красный осадок хромата в смеси с карбонатом и хлоридом серебра, если проба содержала хлор или он был введен в ходе анализа. Раствор испытывают на полноту осаждения нитратом серебра, нагревают (не до кипения), дают отстояться и фильтруют. В фильтрате осаждают избыток серебра раствором хлорида натрия, сильно перемешивают, дают отстояться 2—3 часа, отфильтровывают и промывают осадок водой.

В отсутствие фосфора и хрома операция осаждения их нитратом серебра опускается.

<sup>1</sup> Раствор хлорида или нитрата цинка осаждают едким кали или едким натром (не до щелочной реакции), осадок отфильтровывают, промывают водой и растворяют в аммиаке.

К полученному фильтрату (вместе с промывными водами) прибавляют раствор соды до появления малиновой окраски, выпаривают до объема 50—100 мл и оставляют на час; если при этом выделяется осадок — это значит, что в растворе остался цинк. Осадок карбоната цинка отфильтровывают и отбрасывают. К раствору прибавляют 2% раствор  $\text{CaCl}_2$  до обезвечивания фенолфталеина и нагревают до кипения. Осадок фторида и карбоната кальция отфильтровывают и осторожно озоляют. К остатку приливают 5—10 мл воды, затем понемногу 10% раствор  $\text{CH}_3\text{COOH}$  до прекращения выделения пузырьков углекислого газа и выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 10—15 мл воды, содержащей каплю уксусной кислоты, фильтруют через небольшой фильтр (синяя лента) и промывают водой. Осадок сушат, сыпают с фильтра, фильтр сжигают отдельно и золу присоединяют к основному осадку. Слабо прокаливают и взвешивают фторид кальция. Если осадок значителен, его еще раз обрабатывают уксусной кислотой.

Для получения более точных результатов следует фильтрат от осадка фторида кальция выпарить до объема 50—60 мл, добавить 1—2 мл раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и еще раз осадить хлоридом кальция, как описано выше. Соединенные уксуснокислые фильтраты также выпаривают; если выделялся добавочный осадок, его присоединяют к основному. Таким путем удастся выделить 97—98% F [6].

Определение фтора требует большой тщательности исполнения, иначе в осадок могут попасть различные примеси и результат анализа будет искажен. Для фильтрования осадков фторида кальция следует применять небольшие фильтры и промывать малыми количествами воды.

Если осадок невелик, лучше испытать его качественно на фтор. Для этого тигель со взвешенным осадком закрывают часовым стеклом, выпуклую сторону которого предварительно покрывают тонким слоем воска или парафина с процарапанной надписью, смазывают осадок 2—3 каплями конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и оставляют на полчаса — час постоять. Затем наливают на стекло холодную воду и слабо нагревают тигель (лучше вставить его в прорез асбестовой пластинки). В присутствии фтора стекло в местах с нарушенным защитным слоем разъедается.

Сняв стекло, тигель нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты, слабо прокаливают и взвешивают. Вес сульфата кальция должен быть равен весу фторида кальция, умноженному на 1,7434; на практике допустимы небольшие отклонения.

Вес фторида кальция, умноженный на 0,4867, дает количество фтора. Если анализ рассчитан не на ионы, а на окислы, необходимо вычесть из суммы результатов анализа поправку на кислород, замещенный фтором (процентное содержание фтора умножают на отношение атомных весов  $\frac{16}{19.2} = 0,421$ ).

## Определение кремнезема

Для определения кремнезема все осадки от обработки растворов карбонатом аммония и окисью цинка, а также нерастворимый остаток после водной вытяжки сплава смывают с фильтров, фильтры сжигают и золу присоединяют к раствору. Добавляют соляную кислоту, выделяют кремневую кислоту с применением желатинны и проверяют на чистоту обычным путем (стр. 83).

## 2. ВЫДЕЛЕНИЕ ФТОРА В ВИДЕ ФТОРХЛОРИСТОГО СВИНЦА

### Определение фтора

Фтор осаждают в виде фторхлористого свинца [9] и определяют объемным путем. Метод пригоден при содержании фтора в пробе более 10 мг; он значительно проще метода выделения фтора в виде фторида кальция, не уступая ему в точности.

**Ход анализа.** Навеску фторсодержащего силиката 0,5—2 г сплавляют с 6-кратным количеством карбоната калий-натрия или соды и сплав выщелачивают горячей водой. Нерастворимый остаток отфильтровывают (фильтрат 1), смывают струей воды в чашку, приливают 50 мл 2% раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , кипятят в течение нескольких минут, фильтруют через тот же фильтр и промывают остаток горячей водой (фильтрат 2). Остаток 1 сохраняют для определения кремнезема. Оба фильтрата (1 и 2) соединяют; к соединенному раствору, объем которого должен быть около 300 мл, прибавляют раствор 1 г  $\text{ZnO}$  в 20 мл  $\text{HNO}_3$  (1:9). Раствор кипятят 1 мин., фильтруют и промывают остаток 2 горячей водой. Остаток 2 также сохраняют для определения кремнезема. К фильтрату прибавляют несколько капель метилового красного, почти нейтрализуют его азотной кислотой и выпаривают до объема 200 мл, следя за тем, чтобы раствор оставался щелочным. Раствор немного охлаждают, прибавляют к нему по каплям азотную кислоту (1:1) до первого появления слабой розовой окраски, обрабатывают его аммиаком: цинка (1 г  $\text{ZnO}$  растворяют в аммиаке) и кипятят до полного исчезновения запаха аммиака в платиновой или фарфоровой чашке, закрытой часовым стеклом. К раствору прибавляют 50 мл теплой воды, перемешивают, дают осадку отстояться в течение нескольких минут, отфильтровывают осадок 3 и промывают его холодной водой. В полученном фильтрате осаждают фтор в виде фторхлористого свинца и определяют его объемным методом, как описано на стр. 264.

### Определение кремнезема

Для определения кремнезема осадки (1, 2 и 3) смывают с фильтров струей соляной кислоты (1:20) в сосуд, в котором производилось последнее осаждение. Все фильтры сжигают и золу переносят

туда же. После прибавления 25 мл конц. HCl кремневую кислоту выделяют двукратным выпариванием с кислотой (стр. 81); при втором выпаривании следует прибавить серную кислоту и выпарить до выделения ее паров, так как хлорид цинка трудно высушить в отсутствие заметных количеств кремневой кислоты. Далее кремнезем определяют обычным методом.

#### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ В ФЛЮОРИТОВЫХ РУДАХ

При обработке навески разбавленной уксусной кислотой карбонат и сульфат кальция переходят в раствор. Нерастворимый остаток разлагают борной кислотой или хлоридом алюминия, связывающими фтор в комплексные соединения. Осадок можно также растворить в соляной кислоте в присутствии хлорида аммония. В полученном растворе определяют кальций и по его содержанию вычисляют содержание фторида кальция.

Для особо точных анализов А. М. Дымов [11] рекомендует после обработки навески уксусной кислотой нерастворимый остаток разлагать плавиковой и серной кислотами с последующим определением кальция (после удаления фтора и кремнезема).

##### 1. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Навеску 0,5 г обрабатывают 10—12 мл 10% раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и при помешивании нагревают 25—30 мин., не доводя смесь до кипения. Раствор фильтруют через плотный фильтр, стараясь не переносить осадка на фильтр, и декантацией промывают осадок небольшими порциями теплой воды. Фильтр с частицами нерастворимого остатка осторожно озоляют, золу помещают в стакан с основным осадком, добавляют 2 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 20 мл 10% HCl и слабо кипятят 30—40 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают 3—4 раза горячей водой, осторожно озоляют и еще раз при кипячении обрабатывают 1 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 10—15 мл HCl. Остаток снова отфильтровывают и промывают горячей водой.

Если проба содержит тяжелые металлы, их удаляют, пропуская сероводород, а затем осадок отфильтровывают. В фильтрате железо окисляют бромной водой или перекисью водорода и раствор кипятят для удаления избытка окислителя. При отсутствии тяжелых металлов обработка сероводородом опускается.

Полученный тем или иным путем раствор нагревают до кипения, добавляют 8—10 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому. Выпавшему осадку оксалата кальция дают отстояться в течение 25 мин. и определяют кальций объемным путем (стр. 93). Для пересчета на фторид кальция процентное содержание окиси кальция умножают на 1,392.

Как указывает А. М. Дымов [11], к полученному количеству фторида кальция надо добавить 0,2% — поправку на растворимость фторида кальция в уксусной кислоте.

## 2. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ [11, 7]

Навеску обрабатывают уксусной кислотой, как описано выше. Фильтр с нерастворимым остатком помещают в стакан, в котором обрабатывалась навеска, прибавляют 20 мл 8% раствора  $AlCl_3$ , слегка подкисленного соляной кислотой,<sup>1</sup> и кипятят в течение 5—10 мин., закрыв стакан часовым стеклом. После этого раствор нагревают на водяной бане еще 1—2 часа, доливая воду до первоначального объема, фильтруют в стакан емкостью 400—500 мл и осаждают оксалат кальция, как описано выше.

## 3. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРИДА АММОНИЯ<sup>2</sup>

При отсутствии борной кислоты и хлорида алюминия можно применить упрощенный метод разложения фторидов смесью соляной кислоты и хлорида аммония.

**Ход анализа.** Нерастворимый остаток после обработки навески уксусной кислотой или навеску руды 0,3—0,5 г помещают в стакан емкостью 250—300 мл, прибавляют 25 мл конц.  $HCl$ , 5 г  $NH_4Cl$  и нагревают до кипения (под тягой). Кипятят в течение 10—12 мин.; за это время фторид кальция полностью переходит в раствор. По окончании разложения разбавляют горячей водой до 100 мл, нагревают до кипения, осаждают оксалат кальция и определяют содержание кальция объемным путем.

# V. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ФТОРИДОВ

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Наиболее универсальным методом определения кремнезема является метод, основанный на сплавлении навески с карбонатом натрия или калия и осаждении кремневой кислоты аммиачной окисью цинка (стр. 268). Как уже указывалось, этот метод очень трудоемок и требует большой тщательности при его выполнении. Во многих случаях при анализе фторидов, разлагаемых кислотами, можно применить ускоренные методы.

<sup>1</sup> В присутствии тяжелых металлов количества хлора и алюминия должны быть эквивалентны.

<sup>2</sup> Разработана О. П. Бояришиной в лаборатории ВСЕГЕИ.

### Метод разложения кислотами

Наиболее простым является метод Шренка и Оде, видоизмененный В. Е. Тищенко и М. М. Райнес [9].

**Ход анализа.** Навеску кипятят в течение 1—2 час. с концентрированной соляной кислотой, насыщенной борной кислотой; при этом фтор удаляется в виде фторида бора. Не отфильтровывая нерастворимый остаток, раствор выпаривают досуха, сухую массу смачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой и фильтруют. Дальнейшая обработка нерастворимого остатка зависит от его величины и состава.

Если остаток состоит из кварца, его прокаливают, взвешивают, обрабатывают плавиковой и серной кислотами и после удаления кислот снова взвешивают. Разность двух весов дает содержание кремнезема.

Если в состав остатка входят силикаты, его сплавляют с содой и выделяют кремневую кислоту соляной кислотой в присутствии желатинны (стр. 83).

### Метод разложения сплавлением

Как показали исследования А. А. Васильева и Л. Л. Лапчинской [3], метод Шренка и Оде имеет ограниченное применение: он пригоден для определения небольших количеств кристаллического кремнезема в плавиковом шпате или для тех случаев, когда содержание фтора невысоко. При значительном содержании фтора в присутствии аморфного кремнезема результаты резко понижены.

Более надежные результаты обеспечивает предварительное сплавление навески фторида с борной кислотой при высокой температуре; при сплавлении удаляется основная часть фтора, а оставшаяся часть отгоняется выпариванием с серной кислотой в присутствии борной (оставшейся после сплавления).

**Ход анализа.** Навеску 1 г смешивают в платиновом тигле с 3 г измельченной борной кислоты и нагревают сначала на небольшом пламени, затем усиливают нагревание до расплавления смеси и прокаливают на паяльной горелке в течение 50 мин. Сплав растворяют в 20—25 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты, которое поддерживают 15—20 мин. По охлаждении разбавляют 50 мл воды, нагревают до растворения солей, отфильтровывают осадок и промывают горячей водой. Фильтрат снова выпаривают до появления паров и выделяют добавочный осадок кремневой кислоты. Оба осадка прокаливают и взвешивают.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОРОДЫ

При разложении навески удаляют фтор выпариванием с серной кислотой. На полноту удаления фтора следует обратить самое серьезное внимание, так как даже небольшие количества его

мешают полному выделению алюминия. Помутнение вначале прозрачного фильтрата после осаждения аммиаком указывает на неполное удаление фтора; в этих случаях фильтрат необходимо подкислить серной кислотой и снова выпарить до выделения паров.

**Ход анализа.** Навеску 0,4—0,7 г обрабатывают в платиновой чашке 20 мл конц.  $H_2SO_4$ . При значительном содержании кремнезема (или невысоком содержании фтора) добавляют плавиковую кислоту, чтобы обеспечить полное удаление кремнезема. Чашку нагревают до выделения паров серной кислоты и выдерживают при этой температуре 30—40 мин. Затем ее охлаждают, добавляют холодную воду и 2—3 мл  $HCl$ , снова нагревают до выделения паров серной кислоты, охлаждают и разбавляют водой. Чтобы растворить весь сульфат кальция, раствор вместе с осадком переносят в стакан, добавляют 10—20 мл  $HCl$  (1:1), 400 мл воды и кипятят. Если есть осадок, его отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Осадок может содержать недоразложенные силикаты и фториды, а также сульфат бария (иногда кальция). Фильтр с осадком озолют, сплавляют остаток с содой или карбонатом калия натрия. Сплав размачивают водой, затем растворяют в соляной кислоте, по растворении добавляют плавиковую и серную кислоты и опять выпаривают до паров, после чего разбавляют водой, добавляют 1—2 мл  $HCl$  и кипятят. В осадке может быть сульфат бария (в баритофлюоритах); его отфильтровывают и проверяют на чистоту сплавлением с содой и повторным осаждением (стр. 228).

Полученные фильтраты соединяют, выпаривают до выделения паров серной кислоты,<sup>1</sup> разбавляют водой и далее ведут анализ обычными методами (см. «Силикаты»).

Если требуется определение только кальция, его проводят без отделения полуторных окислов, как описано на стр. 167.

Определение щелочных металлов может быть выполнено из этой же навески или из отдельной навески разложением серной кислотой с добавкой плавиковой, если содержащегося в пробе фтора недостаточно для полного удаления кремнезема.

При определении двуокиси углерода разложение породы ведется не соляной, а уксусной кислотой.

Анализ фторокарбонатов редкоземельных элементов приведен в разделе «Редкоземельные элементы».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия фтора (статьи обзорного характера). Зав. лаб. № 7 (1947).
2. Бочарова А. П. Бюллетень ВИМС, № 10, 9 (1951).

<sup>1</sup> Повторное выпаривание проводят потому, что при кипячении нерастворимого остатка с соляной кислотой часть фторида кальция может перейти в раствор.

3. Васильев А. А., Лапчинская Л. Л. Зав. лаб., VIII, 27 (1939).
4. Васильев А. А., Судковская Е. М. К вопросу об определении кремнезема в фторидах с помощью борной кислоты. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. II, 1943.
5. Давилова В. В. Труды Биохимической лаборатории АН СССР, VII, 76 (1944).
6. Тевенфиш Н. В. Анализ турмалина. Труды Центральной лаборатории греста «Русские самоцветы». Вып. 5, 1933.
7. Лисенкин В. И., Волков С. Т., Зав. лаб., VIII, 943 (1939).
8. Танакаев И. В. Ж. прикл. хим., 5, 83 (1932).
9. Тихенко В. Е., Райнес М. М. Ж. прикл. хим., V, 4 (1932).
10. Fresenius W., Jander G. Handbuch der analytischen Chemie, T. VII, 1950.
11. Grimaldi E. G., Ingram B., Cuttitta F. *Analyt Chem.*, 27, 918 (1955).
12. Willard H. H., Winter O. B. *Ind Eng. Chem. Anal. Ed.*, 5, 7 (1933).

# БОР И БОРАТЫ

## I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Бор принадлежит к довольно широко распространенным элементам земной коры. Свободная борная кислота встречается в небольших количествах в водах некоторых горячих источников. Более распространен бор в виде боратов — водных и безводных солей борной и полиборных кислот. Катионами в этих солях чаще всего являются магний, также кальций, натрий, реже калий и др. Почти все водные соли борной кислоты представляют полибораты магния, натрия и кальция. Главная масса боратов концентрируется в обогащенных бором усыхающих соленосных бассейнах; спутниками боратов в таких месторождениях являются гипс, хлориды, иногда карбонаты. Соединения бора присутствуют также в пегматитах и гидротермальных образованиях (боросиликаты, безводные бораты). В силикатных породах бор обычно встречается совместно с фтором.

В таблице (стр. 275) приведены наиболее распространенные бораты и боросиликаты.

## II. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА БОР

Существует ряд качественных реакций на бор.

1. Измельченную пробу смешивают с фторидом кальция и пиросульфатом калия и нагревают в ушке платиновой проволоки в несветящемся пламени горелки. В присутствии бора пламя окрашивается парами фторида бора в зеленый цвет, быстро исчезающий при малом содержании бора.

2. Вместо нагревания в ушке проволоки ту же реакцию можно провести в тигле. Порошок породы смачивают 5—10 каплями конц.  $H_2SO_4$  и 1—2 мл  $HF$  (или добавляют фторид натрия или кальция) и осторожно нагревают; над тиглем в это же время держат несветящееся пламя горелки. Когда вода отгонится, начинается выделение фторида бора, окрашивающего пламя в зеленый цвет.

3. Если порода представляет силикат, ее смачивают плавниковой и серной кислотами, как описано выше; разлагаемые кислотами соли смачивают одной серной кислотой (можно в фарфоровом тигле). В том и другом случае в тигель добавляют несколько

Наиболее распространенные минералы бора

Название	Формула	Растворимость в воде	Растворимость в кислотах	Примечание
Безводные бораты				
Ашарит	$MgHBO_3$	Нерастворим	Растворяется с трудом	Примеси: Mn, F. Вторичный минерал в соленосных осадочных месторождениях
Борацил	$Mg_6B_4O_{26}Cl_2$	»	Медленно растворяется HCl	В соляных месторождениях с сильвинитом, карналлитом и пр.
Водные бораты				
Гидроборацил	$MgCaB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	Почти нерастворим	Растворяется при слабом нагревании	Незначительная примесь солей щелочных металлов
Улексит	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	Растворим в горячей воде	Легко растворяется	Примесь солей калия и магния
Инъбит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	Нерастворим	Легко растворяется при слабом нагревании	—
Колеманит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	То же	Растворяется HCl при нагревании	—
Пандермит	$Ca_7B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	» »	То же	—
Сульфоборит	$6MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 9H_2O$	» »	» »	—
Калиборит	$KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$	» »	» »	—
Боросиликаты				
Аксинит	$Ca_2(Mn, Fe) Al_2B_4O_{15}(OH)_2$	Нерастворим	Разлагается HCl после прокалывания	Состав непостоянный, присутствуют соединения трехвалентного железа, иногда соединения калия и натрия
Цитролит	$Ca_2B_3(SiO_4)_2(OH)_2$	То же	Разлагается HCl	—
Турмалин	$AB_6(Si_8Al_3B_3(O, OH)_{30})$ где A — Na, Ca B — Mg, Fe, Mn, Al, Cr, Li и др.	» »	Не разлагается кислотами, в том числе HF	$B_2O_3$ до 12%; F до 1,2%
Джомортьери	$Al_4[Al_4BSi_3O_{18}(OH)]$	» »	Как турмалин	—

миллилитров спирта (лучше метилового) и поджигают спирт. В присутствии бора перед концом горения (при высоком содержании бора — почти сразу) пламя окрашивается в зеленый цвет парами борнометилового или борноэтилового эфира.

4. Высокой чувствительностью обладает качественная реакция с хинализирином. Силкатную породу сплавляют на крышке тигля со щепоткой соды, сплав выщелачивают водой и вытяжку выпаривают досуха. К остатку прибавляют 2—3 капли 0,01% раствора хинализирина в концентрированной серной кислоте и слегка нагревают. В присутствии бора фиолетовая окраска хинализирина переходит в синюю. Для разлагаемых боратов хинализирина и кислоту прибавляют прямо к порошку породы.

Эти методы дают хорошие результаты при испытании разлагаемых боратов или получаемых по ходу анализа осадков; однако для пород качественные пробы дают надежные результаты только при содержании бора не меньше десятых долей процента.

### III. ПОДГОТОВКА РАСТВОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Подготовка раствора для определения бора заключается в разложении породы, отделении алюминия и железа и выделении бора отгонкой в виде летучего соединения. Однако такая сложная подготовка не всегда требуется. При колориметрическом определении из обычных спутников бора мешает только фтор, поэтому в большинстве случаев определение производят сразу после разложения навески; при достаточно высоком содержании бор можно определить объемным методом без отгонки.

При разложении минералов и пород, содержащих бор, необходимо учитывать значительную летучесть бора при нагревании кислотных растворов. Поэтому если минерал или порода (соль) не растворяются в кислотах на холоду, разложение необходимо вести в колбе с обратным холодильником. Неразлагаемые кислотами породы сплавляют с карбонатом натрия или калий-натрия и сплав выщелачивают водой.

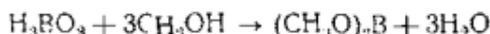
Как показали работы П. В. Левциши над турмалинами [8], полнота перехода бора в водную вытяжку сплава зависит от отношения количества полторных окислов к кремнезему; оптимальное извлечение бора получается при отношении  $Al_2O_3 : SiO_2$  не менее 1 : 3. При этом, повидимому, облегчается вытеснение борной кислоты кремнеземом из труднорастворимых алюмосоединений. Исходя из этого, при высоком содержании полторных окислов рекомендуется добавлять кремнезем при сплавлении навески. При этом увеличивается плавкость и сплавление происходит гораздо легче.

При значительном содержании бора все же надежнее не отделять водную вытяжку, а растворять сплав в кислоте.

Алюминий и железо отделяются гидролитическим осаждением в присутствии карбоната бария. Как показали работы ряда авторов

[7, 8, 9, 10], чтобы перевести в раствор образующийся вначале метаборт бария, необходим значительный избыток хлорида бария.

При перегонке боратов щелочных и щелочноземельных металлов с метиловым спиртом<sup>1</sup> и серной или уксусной кислотой бор отгоняется в виде борнометилового эфира — жидкости, кипящей при 65°



Отгонянный эфир омыляют раствором щелочи или аммиака



Алюминий и железо мешают отгонке бора и должны быть предварительно отделены.

В дистиллате бор может быть определен весовым, объемным или колориметрическим путем.

### 1. РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОБЫ И ОТДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

Величина навески определяется содержанием и конечным методом определения бора.

**Ход анализа.** Разлагаемые бораты растворяют в воде или соляной кислоте; если требуется нагревание с кислотой, его ведут с обратным холодильником. При массовой работе и в полевых условиях холодильник может быть заменен вставленной в пробку стеклянной трубкой длиной 50—60 см и диаметром 0,7—1 см. По разложению породы нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Остаток отбрасывают и фильтрат переносят в круглодонную колбу. Если нерастворимый остаток невелик, в колбу переносят раствор вместе с остатком. Избыток кислоты нейтрализуют содой до слабокислой реакции по метиловому оранжевому.

Неразлагаемые породы сплавляют с 6-кратным количеством карбоната натрия с добавкой 0,1—0,5 г  $\text{SiO}_2$ , если количество его в породе недостаточно (стр. 276). Сплав обрабатывают водой, после его разложения раствор вместе с осадком переносят в круглодонную колбу емкостью 300—500 мл и нейтрализуют соляной кислотой. При высоком содержании железа или марганца наблюдать в процессе нейтрализации изменение окраски индикатора трудно; в этих случаях каплю раствора наносят стеклянной палочкой на лакмусовую бумажку.

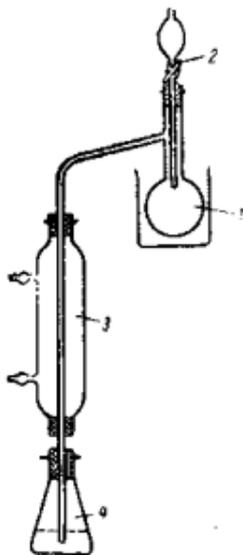
К подготовленному раствору прибавляют 30% раствор  $\text{BaCl}_2$  из расчета 10 г  $\text{BaCl}_2$  на 1 г бората и 30 г  $\text{BaCl}_2$  на 1 г породы

<sup>1</sup> Метиловый спирт должен быть обезвожен: для этого его кипятят с оксидом кальция и перегоняют. Чем полнее обезвожен спирт, тем лучше идет отгонка бора. Метиловый спирт, в случае его отсутствия, может быть заменен этиловым, однако тогда полное выделение бора достигается значительно труднее. Борнометиловый эфир кипит при 120°.

с высоким содержанием полуторных окислов; затем к раствору приливают насыщенный раствор соды до выпадения осадка карбонатов. Большого избытка соды вводить не следует, так как в растворе должен остаться достаточный избыток хлорида бария. К колбе присоединяют обратный холодильник (или трубку) и кипятят в течение 20—30 мин., после чего колбу охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 или 500 мл, доливают водой до метки и дают отстояться.

## 2. ОТГОНКА БОРНОМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Прибор для отгонки борнометилового эфира (см. рисунок) состоит из колбы Вюрца 1 емкостью 100—150 мл, снабженной капельной воронкой и соединенной с вертикально поставленным холодильником 3. Приемником служит коническая колба 4, содержащая раствор соды или карбоната аммония, в зависимости от выбранного метода конечного определения бора.



Прибор для отгонки борнометилового эфира

Колба 1 погружается в масляную или парафиновую баню; удобно применять вместо парафина насыщенный раствор хлорида кальция. После отгонки раствор хлорида кальция необходимо довести водой до первоначального объема, иначе получающаяся при остывании твердая масса может разорвать баню.

**Ход отгонки бора.** Часть раствора, содержащего бор, из мерной колбы отфильтровывают в колбу емкостью 100—200 мл, подщелачивают содой или едким натром до слабощелочной реакции и выпаривают до возможно меньшего объема. Этот раствор не должен содержать больше 0,2 г  $B_2O_3$ . Раствор переносят в перегонную колбу, прибавляют 2—3 капли раствора лакмуса и нейтрализуют соляной кислотой до розовой окраски. Затем добавляют разбавленный раствор едкого натра до нейтральной реакции и 1 каплю избытка, после чего приливают несколько капель 10% раствора  $CH_3COOH$ . Колбу соединяют к холодильнику и при 130—140° отгоняют по возможности всю жидкость в приемник, содержащий едкую щелочь или карбонат аммония. Когда вся жидкость будет отогнана, колбе дают охладиться, приливают через капельную воронку 10 мл  $CH_3OH$  и отгоняют бор при температуре 80—90°. Эту операцию повторяют три раза. Затем в перегонную колбу вводят 2—3 мл 10% раствора

$\text{CH}_3\text{COOH}$  (содержимое колбы окрашивается в красный цвет) 10 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  и повторяют операцию отгонки еще 2—3 раза.

В полученном дистиллате бор может быть определен одним из методов, описанных ниже.

#### IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Определение бора может быть выполнено весовым, колориметрическим и объемным методами.

Весовой метод определения бора в виде бората магния после отгонки борнометилового эфира дает хорошие результаты при содержании бора до 3—4%; недостатком метода является его длительность.

Колориметрический метод определения бора с применением кармина или хинализарина по простоте и скорости выполнения превосходит весовой и объемный методы. Этим методом можно определять содержание бора от тысячных долей процента до 2—3%; при техническом опробовании боратовых руд его применяют и при более высоком содержании бора. В присутствии фтора метод усложняется, так как фтор необходимо отделить.

Объемный метод определения бора прост, однако точность его невысока. Для получения удовлетворительных результатов необходимо строго соблюдать условия определения (стр. 284). При малом содержании бора метод ненадежен.

##### 1. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Разложение навески и отгонку борнометилового эфира производят как описано на стр. 276; дистиллат собирают в приемник, содержащий насыщенный раствор карбоната аммония или окись магния.

По окончании отгонки бора содержимое приемника выпаривают во взвешенной платиновой чашке до небольшого объема. Из бюретки прибавляют титрованный раствор ацетата магния; количество введенного ацетата магния в пересчете на окись магния должно приблизительно равняться весу борного ангидрида.<sup>1</sup> Затем раствор выпаривают на водяной бане досуха.

Если раствор содержит много аммонийных солей, то выпарить его на водяной бане досуха трудно. Поэтому, выпарив насколько возможно раствор, в чашку вкладывают беззольный фильтр диаметром, приблизительно равным диаметру чашки (чтобы он

<sup>1</sup> Вместо прибавления раствора из бюретки можно отмерить мерзуркой раствор ацетата магния во взвешенную платиновую чашку, выпарить досуха, прокалить и взвесить окись магния. Дистиллат переносят в эту же чашку, выпаривают и прокалывают остаток до постоянного веса; разность второго и первого взвешиваний дает содержание борного ангидрида. Этот метод устраняет ошибки отмеривания и исключает необходимость точной установки титра раствора; он менее удобен при серийной работе.

закрыв осадок и препятствовал разбрызгиванию его), и нагревают на более горячей плитке или на голом огне, постепенно усиливая нагрев. Затем фильтр сжигают и чашку с осадком прокалывают при 800—900° до постоянного веса. Вычтя из полученного веса вес окиси магния, прибавленной в виде ацетата магния, получают вес борного ангидрида. Так как окись магния не гигроскопична, взвешивание можно проводить без особых предосторожностей.

Титрованный раствор ацетата магния должен иметь концентрацию, отвечающую 2 г  $MgO$  в 1 л. Для установки его титра отмеренное количество раствора выпаривают в платиновой чашке досуха, остаток прокалывают и взвешивают окись магния.

При малом содержании бора взвешенный осадок лучше испытать на бор. Несколько крупинок осадка помещают на фарфоровую крышку и прибавляют раствор хинализарина в серной кислоте (стр. 276).

## 2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

### Определение с применением кармина или хинализарина

Определение основано на взаимодействии борной кислоты с окиспроизводными некоторых антрахинонов, растворенными в концентрированной серной кислоте. Присутствие борной кислоты вызывает изменение окраски вследствие образования сложных внутрикомплексных эфиров борной кислоты [5, 6].

Реакция с кармином была применена для количественного определения бора в боратовых рудах [4]. Хинализариновая реакция применялась для определения бора в растениях и почвах [1, 2, 10]. В лаборатории ВСГЕИ оба метода были разработаны применительно к анализу силикатов.

Присутствие железа, алюминия, меди и других катионов не мешает определению бора. Определению мешают окислители (нитраты, хроматы, перекись водорода), разрушающие красители, а также фтор-ион, образующий комплексное соединение с бором. По данным М. М. Стукаловой [36], при отношении  $F : B = 1 : 1$  результаты определения бора уменьшаются на 25—30%; при отношении фтора к бору 1,5 : 1 окраска ослабляется на 50%.

Бор, при достаточно высоком содержании его, можно определять в присутствии фтора объемным методом. При малом содержании бор приходится отгонять в виде борнометилового эфира или применять нодометрический метод (стр. 292).

Раствор кармина в серной кислоте окрашен в красный цвет; в присутствии борной кислоты образуется фиолетовая или синяя окраска. Чувствительность метода — 0,025 мг  $B_2O_3$  в 25 мл; окраски хорошо различаются при 0,025—0,3 мг  $B_2O_3$  в 25 мл. Для меньших содержаний бора применяют хинализарин, фиолетовая окраска которого в присутствии бора переходит в синюю; шкалу строят для

концентраций 0,0025—0,025 мг  $B_2O_3$  в 25 мл. Максимум интенсивности окраски достигается через 2—3 часа и сохраняется почти без изменения в течение нескольких дней. Все же лучше готовить испытуемый и стандартный растворы одновременно, так как оттенки постепенно несколько меняются.

Большинство авторов предлагает определение бора производить в растворе 0,4 н. по серной кислоте. Ввиду того, что концентрация серной кислоты влияет на окраску, в лаборатории ВСЕГЕИ предпочитают выпаривать раствор после подщелачивания досуха и остаток растворять в концентрированной серной кислоте.

**Ход анализа.** При анализе разлагаемых кислотами пород (солей) навеску 0,1—2 г помешают в коническую колбу емкостью 100—200 мл, снабженную обратным холодильником, и при слабом нагревании растворяют в 20—40 мл 0,4 н.  $H_2SO_4$ . Кадийные соли растворяют в воде. По охлаждению нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. Фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл.

При анализе пород, не разлагаемых кислотами, навеску 0,1—0,5 г сплавляют с шестикратным количеством соды, сплав выщелачивают горячей водой, затем не фильтруя переносят в мерную колбу емкостью 200—250 мл и добавляют возможно меньший избыток серной кислоты для растворения сплава. Если растворение идет с трудом, можно подогреть раствор, закрыв колбу пробкой с обратным холодильником. По охлаждении раствор разбавляют водой до метки.

Если отношение фтора к бору превышает 1 : 2, то бор отгоняют в виде борнометилового эфира (стр. 278), помещая в приемник 0,2—0,3 г  $Na_2CO_3$ . В дистилате удаляют спирт выпариванием, остаток растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу и разбавляют до метки водой.

Для определения бора берут в фарфоровую чашечку или тигель aliquотную часть раствора, содержащую не более 0,3 мг  $B_2O_3$ , добавляют небольшой избыток соды (на кончике ножа) и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в концентрированной серной кислоте.

Сернокислый раствор из чашки (или шпателя) переносят в цилиндр Эггерца или колориметрическую пробирку с притертой пробкой и меткой в 25 мл. Чашку несколько раз ополаскивают концентрированной серной кислотой. Затем прибавляют 5 мл 0,025% раствора карминя в конц.  $H_2SO_4$ , доливают серной кислотой до метки и перемешивают. Определение лучше проводить на другой день путем сравнения со шкалой стандартных растворов, приготовленных одновременно с пробой.

Приготовление шкалы стандартных растворов

1,776 г дважды перекристаллизованной борной кислоты растворяют в 1 л воды. Можно исходить из навески борного ангидрида: для этого борную кислоту или борный ангидрид расплавляют в платиновом тигле до полного выделения

воды, сплав быстро охлаждают, отвешивают 1 г  $B_2O_3$  и растворяют в 1 л воды. Раствор содержит 0,001 г  $B_2O_3$  в 1 мл; разбавлением этого раствора в 10 раз получают стандартный раствор с содержанием 0,0001 г  $B_2O_3$  в 1 мл.

Для приготовления шкалы 0,2—2,0 мл стандартного раствора с интервалом в 0,2 мл помещают в фарфоровые чашечки, добавляют немного соды или едкого натра и выпаривают досуха. Образующиеся соли растворяют в серной кислоте, переносят в мерные колбочки или пробирки, добавляют кармин и серную кислоту до метки, как при анализе пробы, и перемешивают.

При содержании бора в сотых и тысячных долях процента вместо кармина применяют 0,25% раствор хинализарина. Колориметрическое определение с хинализаринном проводится так же, как с кармином, но содержание борного ангидрида в анализируемой пробе не должно превышать 0,025 мг в 25 мл.

### Иодометрический метод

Метод, разработанный И. А. Столяровой [12] в лаборатории ВСЕГЕИ, основан на способности бороманнитовой кислоты выделять иод из растворов смеси иодида и иодата. Количество иода, выделенного бороманнитовой кислотой, определяется фотоколориметрическим путем. Иод, выделяющийся при добавлении смеси иодида и иодата к подкисленному раствору, предельно оттитровывают тиосульфатом. Присутствие фтора не мешает определению; соли аммония, алюминия, кремневая и угольная кислоты должны быть удалены.

Метод дает хорошие результаты при содержании бора от 0,02% до десятых долей процента.

**Ход анализа.** Навеску силиката 0,5 г сплавляют с 6-кратным количеством соды, сплав выщелачивают горячей водой, нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают горячей водой и отбрасывают.

К фильтрату прибавляют соляную кислоту до кислой реакции на лакмус, вносят 1,5—2 г  $NH_4Cl$  и добавляют по каплям аммиак до отчетливого запаха. Раствор сильно перемешивают, добиваясь коагуляции осадка. Отстоявшийся осадок отфильтровывают и промывают теплой водой. К полученному фильтрату прибавляют 1,5—2 г  $NaOH$  и кипятят раствор до исчезновения запаха аммиака. После этого добавляют еще едкий натр и еще раз кипятят; отсутствие запаха аммиака указывает на полную удаления аммонийных солей.

Подготовленный таким образом раствор нейтрализуют соляной кислотой (1:1) до слабокислой реакции по лакмусу и кипятят 10—15 мин. в колбе с обратным холодильником для удаления углекислого газа. Далее, в зависимости от содержания бора, или используют весь раствор или переносят его в мерную колбу и берут аликвотную часть.

К раствору добавляют по 4 мл растворов  $KJ$  и  $KJO_3$  и оставляют стоять 40—60 мин.; затем выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата, сначала 0,5 н., под конец 0,05 н., не доводя

титрование до конца, оставляя жидкость слабо окрашенной в желтый цвет.

Если раствор был сильнокислым и иода выделилось много, следует добавить еще по 0,5 мл растворов KJ и  $KJO_3$ . В случае выделения иода раствору надо дать постоять и оттитровать иод. В растворе должен оставаться избыток иодида и иодата.

Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл с притертой пробкой и разбавляют до метки водой. Далее раствор делят на две равные части, к одной из которых прибавляют 3,5 г маннита. Оба раствора оставляют на час, изредка помешивая тот, к которому добавлен маннит. Затем колориметрируют с помощью фотоколориметра раствор, к которому был прибавлен маннит, относительно того же раствора без маннита. По калибровочной кривой находят содержание бора.

#### Реактивы

1. *Иодид калия* — 40% водный раствор.
2. *Иодат калия* — 7% водный раствор.
3. *Маннит*
4. *Стандартный раствор борной кислоты*, содержащий 0,1 мг  $B_2O_3$  в 1 мл

#### Построение калибровочной кривой

В мерные колбы с притертыми пробками емкостью 50 мл помещают 1—10 мл стандартного раствора, с интервалом в 1 мл, содержащего 0,1 мг  $B_2O_3$  в 1 мл. Растворы разбавляют водой и подкисляют 1—2 каплями HCl (1:1). Затем прибавляют во все колбы по 4 мл растворов KJ и  $KJO_3$ , выделяющийся иод оттитровывают сначала 0,5 н., затем 0,05 н. раствором тиосульфата натрия до бледножелтой окраски, оставляя небольшую часть иода не оттитрованной. Полученные растворы разбавляют водой до 50 мл и делят на две равные части, к одной из которых добавляют 3,5 г маннита.

После часа стояния и периодического перемешивания колориметрируют раствор, в который был добавлен маннит относительно другой части того же раствора с помощью фотоколориметра с синим светофильтром и кюветой толщиной 2 см. Полученные данные откладывают на графике оптическая плотность — концентрация борного ангидрида.

### 3. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ БОРА

Борную кислоту нельзя непосредственно титровать едкой щелочью, так как эта кислота очень слабая ( $pH$  эквивалентной точки около 11); при добавлении какого-либо многоатомного спирта (маннит, глицерин, инвертный сахар) борная кислота образует комплексные соединения, значительно сильнее диссоциированные, что дает возможность титровать ее в присутствии фенолфталеина или фенолового красного. Резкий переход окраски получается, когда на одну молекулу борного ангидрида прибавлена одна молекула едкого натра. Предварительно оттитровывают свободную соляную кислоту, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> По данным Н. В. Левенфиш [7], более точные результаты получаются, если применять в качестве индикаторов метиловый красный и феноловый красный.

Маннит и инвертный сахар дают более отчетливое изменение окраски, чем глицерин.

Точность метода  $\pm 0,1 - 0,5\%$ ; поэтому метод непригоден при содержании бора меньше  $1-2\%$ .

**Ход анализа.** Растворимые бораты разлагают  $5\%$  раствором  $\text{HCl}$  в круглодонной колбе с коротким горлом емкостью  $200-250$  мл, снабженной обратным холодильником. В полевых условиях холодильник можно заменить трубкой длиной  $80-100$  см, диаметром около  $1$  см, обернутой полосками фильтровальной бумаги, смоченными водой. Раствор кипятят  $1-2$  мин., охлаждают и не фильтруя обрабатывают раствором хлорида бария. Неразлагаемые породы сплавляют с содой и разлагают сплав (стр. 277). Затем прибавляют раствор хлорида бария ( $10$  г  $\text{BaCl}_2$  для боратов,  $30$  г для силикатов) и  $2-3$  капли фенолфталеина и отделяют железо и алюминий (стр. 278). Раствор с осадком переносят в мерную колбу емкостью  $200-250$  мл и разбавляют водой до метки.

По отстаивании часть раствора, содержащую не менее  $10$  мг  $\text{B}_2\text{O}_3$ , отфильтровывают через сухой фильтр в сухую колбу. Отмеренную часть фильтрата переносят в коническую колбу емкостью  $250$  мл, подкисляют несколькими каплями соляной кислоты до кислой реакции и кипятят с обратным холодильником  $15-20$  мин. для удаления углекислого газа. По охлаждении точно нейтрализуют  $0,1$  н. раствором  $\text{NaOH}$  по метиловому оранжевому, добавляют фенолфталеин и  $0,5-0,7$  г маннита (или  $10$  мл раствора инвертного сахара) и титруют до покраснения раствора. Затем прибавляют новую порцию маннита и снова титруют, повторяя эту операцию до тех пор, пока окраска не перестанет исчезать при добавлении маннита.

Титр раствора едкого натра устанавливают по борному ангидриду в тех же условиях.  $1$  мл  $0,1$  н. раствора  $\text{NaOH}$  отвечает  $0,003482$  г  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

В практике лаборатории ВСЕГЕИ наблюдались случаи анализа турмалина, содержащего сульфиды железа и меди. При обработке карбонатом бария железо осаждается, но медь частично переходит в раствор и вызывает преувеличенные результаты при титровании борной кислоты едкой щелочью. Если борат представлен только турмалином, можно удалить цветные металлы предварительной обработкой навески азотной кислотой ( $1:2$ ).

При анализе боратов, разлагаемых кислотами, следует определять бор колориметрическим путем или отгонять его в виде борнометилового эфира.

При объемном определении бора в дистиллате, полученном отгонкой борнометилового эфира, в приемник добавляют едкий натр; раствор упаривают для удаления метилового спирта, далее подкисляют, кипятят и определяют бор, как описано на стр. 283.

При объемном определении необходимо соблюдать следующие условия:

- 1) ставить холостой опыт в тех же условиях и вводить поправку;
- 2) не допускать разогревания холодильника при нагревании кислых растворов, так как борная кислота частично перегоняется с парами воды;
- 3) перед титрованием полностью удалять углекислый газ кипячением, иначе результаты будут преувеличены.

#### Приготовление инвертного сахара

600 г сахара растворяют в 200 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды (не содержащей углекислого газа) и осторожно нагревают до полного растворения сахара и прояснения раствора. Кипятить раствор не следует, так как при этом инвертный сахар окрашивается в желтый цвет. Если раствор не вполне прозрачен, его быстро фильтруют через стеклянную вату. Затем раствор осторожно нагревают почти до кипения, прибавляют 5 мл 3 н. раствора HCl, сильно избалтывают 1—2 мин и приливают 300 мл воды, к которой добавлено 5 мл 3 н. раствора NaOH; количество щелочи должно быть точно эквивалентно прибавленной кислоте. Раствор энергично перемешивают и по охлаждению прерывают его реакцию. Если он не строго нейтрален, добавляют вычисленное количество кислоты или щелочи.

### V. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ БОРАТОВЫХ ПОРОД

Борную кислоту определяют из отдельной навески одним из описанных выше методов. В общем ходе анализа бор необходимо удалить, так как он может остаться частично с кремневой кислотой, частично с осадком полуторных оксидов и может исказить результаты определения кремнезема и алюминия. Бор удаляют с соляной кислотой и спиртом (стр. 84). Если борат растворим в кислотах, солянокислую вытяжку выпаривают досуха и дальше поступают как при анализе силикатов. Бор необходимо удалить и при определении щелочных металлов (стр. 122). Далее анализ ведется как обычно.

Кристаллизационная вода во многих боратах частично удаляется при температуре ниже 100°, поэтому обычный метод определения гигроскопической воды при 105—110° может дать преувеличенные результаты. Гидратированные бораты обычно теряют воду ниже 200°, ашарит — при нагревании выше 800°. Если определять борную при прокаливании, то в остатке необходимо определить бор и внести поправку на улетучившуюся часть его. Бор исключительно прочно связан в турмалине, где он не удаляется даже при температуре 1100° [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Г. П., Цвик С. М. Зав. лаб., № 12, 1396 (1950).
2. Генерозов Б. А. Зав. лаб., XII, 25 (1946).
3. Зоркин Ф. П. Ж. прикл. хим., IX, 1505 (1936).
4. Казаринова-Окпина В. А. Зав. лаб., № 3, 263 (1948).
5. Коренман И. М. Ж. анал. хим., II, 153 (1947).
6. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р. Ж. анал. хим., VII, 128 (1952).

7. Левенфиш Н В Методика определения бора в соли и рапе Бюллетень Центральной соляной лаборатории НКПП, 1939
8. Левенфиш Н В Анализ турмалина Труды Центральной лаборатории треста «Русские самоцветы». Вып. 5, 1938
9. Мачигин А. А., Корзухина Т. Ф. ЖРФХО, 59, 573 (1927).
10. Методы анализа рассолов и солей Труды ВНИИГ, XXII (1950)
11. Мухин З С., Алешин А. Ф. Зав. лаб., XI, 1 (1945)
12. Столярова И А Колориметрическое определение бора в силикатах, содержащих фтор Информационный сборник ВСЕГЕИ, № 4 (1956).
13. Тагеева Н В Ж прикл. хим., VIII, 528 (1935).