

# МАРГАНЕЦ И ЕГО РУДЫ

## I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Марганец представлен в земной коре очень разнообразно. Известно более 150 минералов, которые по относительно высокому содержанию марганца могут считаться марганцевыми. Марганец является обычным компонентом кристаллических силикатов, продуктов их разрушения, карбонатов, железных руд и т. д.

В своих соединениях марганец проявляет валентность от двух до семи. В двухвалентной форме марганец входит в состав силикатов, образует ряд силикатных минералов; марганец двухвалентен также в карбонатах, пнобатах, танталатах, молибдатах и вольфраматах.

Наиболее важны месторождения марганцевых руд осадочного происхождения, связанные с отложениями морских заливов, озер и болот. Для осадочных месторождений наиболее типичны минералы-окислы марганца (водные и безводные), в которых валентность его более высока — 3 и 4. Окислы промежуточных валентностей марганца характерны для его скоплений метасоматического происхождения.

В таблице (стр. 351) приводятся данные об основных минералах марганца. Минералы редких элементов, содержащие марганец, указаны в соответствующих разделах.

В марганцевых рудах всегда присутствуют кремнезем и окислы железа, нередко также барит и соединения кальция, кобальта, ванадия.

## II. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МАРГАНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Марганцевые минералы-окислы растворяются в концентрированной соляной кислоте, восстанавливающей марганец более высокой валентности (трех- и четырехвалентный) до двухвалентного; при этом выделяется хлор. Соляная кислота одновременно является лучшим растворителем для минералов-окислов железа, часто сопутствующих марганцевым окислам.

Серная и азотная кислоты растворяют минералы, содержащие высшие окислы марганца, лишь в присутствии восстановителей — перекиси водорода или сернистой кислоты

### Основные минералы марганца

| Название           | Формула  | Удельный вес | Цвет                                  | Отношение к растворителям  | Примечания   |   |
|--------------------|--|--------------|---------------------------------------|--|--|---|
| Пирролюзит         | $MnO_2$  | 4,7—5,0      | Черный                                | Разлагаются HCl с выделением хлора; легко растворимы в $HNO_3 + H_2O_2$ ; в $HNO_3$ и $H_2SO_4$ без восстановителя не растворяются | Содержит до 2% воды  |   |
| Гаусманит          | $Mn_2O_3$  | 4,7—4,9      | Черный                                |  | —  |   |
| Манганит           | $MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$   | 4,2—4,4      | Черный, бурый                         |  | —  |   |
| Нисломеланит (ваз) | $nMnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ и примеси (состав непостоянный) | 4,1—4,7      | Плотный черный или темносерый         |  | Содержит разнообразные примеси, часто соли бария, калия и 1—10% $H_2O$ |   |
| Браунит            | $Mn_2O_3$ или $Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$                          | 4,7—5,0      | Черный                                | Разлагается кислотами  | При действии кислоты выпадает гель кремневой кислоты                   |   |
| Родонит            | $(Mn, Ca) SiO_3$   | 3,4—3,75     | Розовый, иногда розовато-серый        |  | —  |   |
| Спессартин         | $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$                              | 4,18         | Красный, бурый                        |  | —  | Содержит $Fe^{II}$ и $Fe^{III}$                     |
| Родохрозит         | $MnCO_3$   | 3,45—3,7     | Розовый, на воздухе постепенно буреет |  | Растворим в кислотах   | Обычно с $FeCO_3$ , иногда с $CaCO_3$ , $Zn$ , $Mg$ |

При разложении марганцевых руд соляной кислотой образующийся раствор непригоден для дальнейшего выделения марганца окислением. Однако солянокислый раствор может быть легко переведен в азотнокислый многократным выпариванием с азотной кислотой до полного удаления хлора.

Только при анализе чистых минералов разложение навески кислотами оказывается полным.

Если нерастворимый остаток велик и окрашен в темный цвет, то отфильтровывают и сплавляют с содой. Сплав разлагают соляной кислотой, выпариванием раствора выделяют кремниевую кислоту, сухой остаток смачивают соляной кислотой и выщелачивают содой. Кремниевую кислоту отфильтровывают и промывают, а фильтрат присоединяют к основному раствору.

Если нерастворимый остаток невелик и определение кремнезема не требуется, можно, прокалив его в платиновом тигле, удалить кремнезем выпариванием с плавиковой и серной кислотами, остаток сплавить, растворить сплав в кислоте и присоединить раствор к основному.

Наконец, если нерастворимый остаток невелик и не окрашен, можно при техническом анализе пренебречь теми (обычно очень малыми) количествами марганца, которые он может удерживать.

При анализе силикатов марганца, не разлагаемых или почти не разлагаемых кислотами, операцию кислотной обработки выпускают, навеску непосредственно сплавляют с содой и сплав разлагают азотной кислотой с перекисью водорода. В этих случаях не следует употреблять соляную кислоту во избежание порчи платинового тигля хлором, выделяющимся при окислении соляной кислоты марганцовистокислыми солями, образующимися при сплавлении.

Следует учитывать значительную гигроскопичность большинства марганцевых руд. Результаты анализа нужно относить к навеске, высушенной при 105°. Для получения сопоставимых результатов следует одновременно с навеской для определения марганца взять во взвешенный бюкс навеску для определения влажности; если берется несколько навесок для определения отдельных компонентов, все они должны быть взяты одновременно с навеской для определения влажности.

Навеску руды для разложения можно также взять из измельченного образца, высушенного предварительно при 105°.

### III. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ОТДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Определение марганца может быть произведено весовыми, объемными и колориметрическими методами.

Из весовых методов определения марганца наиболее точным является осаждение его в виде фосфата и последующее взвешивание

в виде пирофосфата. Менее точным является метод определения по весу закись-окиси марганца, образующейся после прокаливания его гидратов, так как состав смешанного окисла не вполне постоянен.

Известен ряд вариантов объемного определения марганца, основанных на окислительно-восстановительных реакциях и дающих хорошую точность.

Весовые и объемные методы пригодны для широкого диапазона содержаний марганца, кроме очень малых (менее 0,2%), когда предпочтение должно быть отдано колориметрическим методам. Объемное определение особенно удобно для высоких содержаний марганца.

Колориметрическое определение основано на окислении марганца до семивалентного и измерении интенсивности окраски раствора перманганата. Колориметрически можно определять с удовлетворительной точностью количество марганца от следов до 1—1,5%.

Весьма существенным вопросом при выборе метода определения марганца является простота подготовки раствора и быстрота выполнения анализа. В этом отношении методы определения неравноценны. Весовые методы требуют предварительного отделения всех сопутствующих металлов, кроме щелочных, и поэтому очень трудоемки. Объемные методы или вовсе не требуют отделения сопутствующих элементов или требуют отделения небольшого числа ионов. Проста также подготовка раствора к колориметрическому определению.

В связи с этим практически пользуются преимущественно объемными методами определения марганца в его рудах. Малые содержания марганца определяют колориметрически. Весовые методы сохраняют свое значение в ходе полного анализа минерала, руды, породы, а также в качестве арбитражных.

Отделение марганца от металлов IV и V аналитических групп, осаждаемых сероводородом в кислом растворе, не представляет никаких затруднений.

Отделение от металлов III и II групп производится различными способами. Наиболее важные из них следующие:

1) выделение гидратированных окислов четырехвалентного марганца из кислого раствора сильными окислителями (хлоратом калия, персульфатом аммония), причем марганец отделяется от всех сопутствующих ему элементов (осадок, однако, требует очистки от увлеченных им примесей);

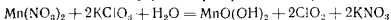
2) осаждение в форме гидратированных окислов в аммиачном растворе с помощью окислителей — перекиси водорода, брома, персульфата аммония;

3) отделение алюминия и железа пиридином (или в форме основных солей) с дальнейшим выделением марганца из фильтрата аммиаком в присутствии окислителя.

#### IV. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

##### 1. ВЫДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ МАРГАНЦА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРАТОМ КАЛИЯ

Хлорат калия в присутствии концентрированной азотной кислоты окисляет двувалентный марганец до четырехвалентного, выпадающего в осадок в форме гидратированной двуокиси



**Ход анализа.** Азотнокислый раствор, полученный после отделения кремневой кислоты и удаления хлора (стр. 350), помещают в стакан и выпаривают до объема 3—5 мл. Затем прибавляют 10—15 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , покрывают стакан стеклом и вводят в горячий раствор небольшими порциями твердый хлорат калия из расчета 3 г на каждую 0,1 г предполагаемого количества марганца. Раствор нагревают на водяной бане или плитке, не давая ему кипеть.

Осаждение считают законченным, когда раствор над мелкодисперсным осадком бурого или черного цвета становится прозрачным и добавление новой порции хлората калия не вызывает потемнения. Несколько охладив раствор, разбавляют его водой до 50—60 мл и дают осадку отстояться. Затем (не позже, чем через 30 мин.) фильтруют раствор через плотный фильтр и промывают осадок горячей водой. Нет необходимости стремиться перенести на фильтр приставшие к стенкам стакана частицы осадка, так как в дальнейшем он будет растворен в том же стакане. Для проверки полноты выделения марганца фильтрат выпаривают до объема в несколько миллилитров и прибавляют к нему еще 0,5 г  $\text{KClO}_3$ . Если фильтрат не нужен для дальнейшего анализа, можно вместо проверки полноты осаждения определить в нем недоосажденный марганец колориметрическим методом.

Осадок гидратированной двуокиси марганца обычно увлекает из анализируемого раствора небольшие количества соединений железа, титана и кобальта (при высоком их содержании), а также щелочных металлов. Если выделение марганца выполнено с целью подготовки его к объемному определению, в очистке двуокиси нет необходимости; если же имеется в виду весовое определение, очистка необходима.

С этой целью осадок двуокиси марганца смывают водой в тот же стакан и растворяют осадок и приставшие к фильтру частицы небольшим количеством разбавленной соляной или азотной кислоты с несколькими миллилитрами 3% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Так как реакция идет с бурным выделением кислорода, то стакан и воронку с фильтром накрывают часовым стеклом. Обмывают горячей водой стекло, фильтр и стенки стакана, после чего кипятят раствор для разрушения перекиси водорода. Затем добавляют 1—2 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и осаждают железо аммиаком, избегая прибавления большого его

избытка. Осадок отфильтровывают через неплотный фильтр. Во избежание окисления марганца и выпадения его в осадок раствор с осадком гидроокиси железа не следует долго хранить. Осадок гидроокиси железа растворяют в соляной кислоте и пересаждают аммиаком в присутствии аммонийных солей. Эту операцию повторяют 2—3 раза, затем прокалинают и взвешивают окись железа. При точной работе осадок окиси железа проверяют на содержание марганца колориметрическим путем.

Если фильтрат после отделения железа используется для осаждения марганца в виде фосфата, раствор сразу после фильтрации подкисляют, чтобы избежать окисления марганца и выпадения его в виде гидрата двуокиси.

## 2. ВЫДЕЛЕНИЕ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

Марганец (в виде гидрата двуокиси) выделяют из слабокислых растворов нитратов или сульфатов кипячением с персульфатом аммония. Количественное выделение марганца достигается при концентрации свободной кислоты 0,5—1 мл в 100 мл анализируемого раствора. Железо при этом частично осаждается вместе с марганцем. Если руда содержит кальций, отделение марганца лучше вести в азотнокислом растворе.

**Ход анализа.** Если анализируемый раствор является солянокислым, его переводят в азотнокислый 2—3-кратным выпариванием с азотной кислотой до получения влажной массы солей; к остатку прибавляют 0,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ . Если же анализируемый раствор — азотнокислый или сернокислый, его нейтрализуют содой до помутнения, прибавляют несколько капель азотной кислоты до просветления раствора и дополнительно вводят избыток кислоты в 5—10 капель.

Полученный тем или иным путем раствор соли марганца доводят до объема 50—150 мл, прибавляют 10—15 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , нагревают до кипения и кипятят около 10 мин. Затем прибавляют еще 0,5—1,0 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и снова нагревают в течение 5 мин. Если при этом выделяется осадок, еще раз добавляют персульфат аммония и кипятят. По окончании выделения двуокиси марганца раствор охлаждают, фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок холодной водой. Дальнейшая обработка осадка такая же, как при хлоратном методе.

Если фильтрат не используется для других целей, к нему добавляют еще 0,5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 1—2 мл 1% раствора  $\text{AgNO}_3$  и определяют марганец, оставшийся в фильтрате, колориметрическим путем. При правильной работе количество недосажденного марганца в растворе не превышает 0,5 мг.

Фильтрат можно использовать для определения других компонентов и после колориметрического определения недосажденного

марганца, для чего кипячением разрушают избыток пересульфата аммония, а прибавлением разбавленной соляной кислоты осаждают серебро.

### 3. ВЫДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ МАРГАНЦА ИЗ АММИАЧНОГО РАСТВОРА

При действии на раствор соли двухвалентного марганца бромом и аммиаком марганец осаждается в виде черного гидрата двуокиси. Вместо брома в качестве окислителей могут быть применены пересульфат аммония и перекись водорода. Если в анализируемом растворе присутствуют железо, алюминий и другие металлы группы полуторных окислов, они также осаждаются вместе с марганцем.

**Окисление бромом.** К кислому анализируемому раствору приливают бромную воду, пока раствор не приобретет цвета крепкого чая. Дают постоять 10—15 мин., затем добавляют избыток аммиака (раствор при этом обесцвечивается) и кипятят до коагуляции осадка гидроокисей и просветления раствора.

**Окисление пересульфатом аммония или перекисью водорода.** Раствор обрабатывают аммиаком, добавляют 2—3 мл 3% раствора  $H_2O_2$  или 5—10 мл 5% раствора  $(NH_4)_2S_2O_8$  и кипятят до коагуляции осадка. Раствор должен все время сохранять запах аммиака. Полноту осаждения марганца проверяют добавлением небольшой порции окислителя.

Если раствор содержит соли щелочноземельных металлов, осадок необходимо пересадить; при большом содержании кальция пересаживание следует производить дважды, применяя в качестве окислителя перекись водорода, а не пересульфат аммония, так как образующиеся сульфаты способствуют соосаждению кальция. При высоком содержании марганца лучше сначала отделять марганец (или основную часть его) в кислом растворе пересульфатным или хлоратным методом, так как осаждаемая в аммиачной среде гидратированная двуокись марганца удерживает часть двухвалентных металлов в виде манганитов.

Большое количество аммонийных солей мешает полноте выделения марганца. Если выделению марганца предшествует осаждение полуторных окислов, рекомендуется разрушить аммонийные соли нагреванием раствора с азотной или соляной кислотой. Выполнение этой операции описано на стр. 94.

### 4. ОТДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ОТ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

Отделение марганца от сопутствующих элементов начинают с осаждения железа и других элементов группы полуторных окислов. Наиболее полное разделение достигается осаждением полуторных окислов пиридином по методу Остроумова [21]. В большинстве случаев достаточно однократного осаждения. Неприятный

запах реагента мешает применению этого метода при массовой работе. Выполнение разделения описано на стр. 420.

Осаждение полуторных оксидов гидролизом их уксуснокислых или янтарнокислых солей описано на стр. 420. Отделение полуторных оксидов от марганца проходит значительно легче, чем от кобальта.

Целесообразно первичное отделение полуторных оксидов от основной массы марганца производить осаждением аммиаком (стр. 88). Раствор не должен содержать окислителей; если по ходу анализа добавлялась перекись водорода, ее нужно полностью разрушить кипячением. Осадок гидроокисей железа и алюминия необходимо пересадить (при высоком содержании марганца 2—3 раза), однако полного отделения марганца добиться все же трудно. Поэтому при значительных содержаниях марганца осаждение аммиаком следует применять только для отделения небольших количеств полуторных оксидов или для предварительного разделения.

При точной работе осадок полуторных оксидов следует испытывать на марганец колориметрическим способом.

## V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

### 1. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

#### Определение марганца в виде пирофосфата

Марганец осаждают в виде фосфорнокислой соли состава  $Mn_2MnPO_4$ , которую прокаливанием переводят в  $Mn_2P_2O_7$ . Осаждение производится из нейтрального раствора в присутствии избытка аммонийных солей. Раствор не должен содержать других металлов (кроме щелочных). Пирофосфат марганца растворим в кислотах.

Весовое определение марганца в виде пирофосфата является наиболее точным. Необходимость предварительного отделения сопутствующих элементов ограничивает применение этого метода лишь полными анализами и анализами повышенной точности.

**Ход анализа.** Обычно марганец предварительно выделяют в виде гидрата двуокиси или сульфида. Выделение марганца и его очистка от примеси железа см. стр. 354.

К солянокислому раствору, занимающему объем 100—200 мл, добавляют 5—10 г хлорида аммония (если он отсутствует в растворе), 10—20 мл 10% раствора двузамещенного фосфата аммония (натрия) и затем по каплям аммиак до появления осадка. Твор с осадком перемешивают, добавляют снова аммиак (до слабого запаха) и кипятят в течение 3—4 мин. до перехода хлопьевидного осадка в шелковистые кристаллические иглы. Затем смесь быстро охлаждают и для предупреждения возможного окисления марганца сразу же фильтруют. Осадок фосфата марганца



промывают холодным 2% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , содержащим несколько капель аммиака. Фильтрат оставляют для проверки на полноту осаждения марганца.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют при невысокой температуре, затем прокаливают и взвешивают бледнорозовый осадок  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Переводный множитель на  $\text{MnO}$  — 0,4997, на  $\text{Mn}$  — 0,3871.

При точных анализах в найденное содержание марганца вносят поправку на марганец, обнаруженный в осадке железа, выделенном из осадка двуокиси марганца (стр. 355), и на марганец, определенный колориметрическим путем в фильтрате после осаждения фосфата марганца.

### Определение марганца в виде $\text{Mn}_2\text{O}_4$

При невысоком содержании марганца можно прокалить и взвесить выделенный по ходу анализа осадок гидрата двуокиси. Если выделение производилось хлоратом калия, непосредственно прокаливать и взвешивать этот осадок нельзя, так как он всегда содержит адсорбированные щелочные металлы. В этом случае осадок растворяют в небольшом количестве азотной (или соляной) кислоты, содержащей перекись водорода, и осаждают двуокись марганца, обрабатывая раствор аммиаком с бромной водой.

**Ход анализа.** Фильтр с осадком озоляют во взвешенном фарфоровом тигле, прокаливают до постоянного веса при температуре  $800\text{--}900^\circ$  и взвешивают  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Если железо предварительно выделялось, осадок растворяют в кислоте или сплавляют с парасульфатом калия и определяют железо весовым, объемным или колориметрическим (роданидным) методом. Найденное количество пересчитывают на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и вычитают из веса  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Определение в виде  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  может применяться при содержании марганца не выше 2—3%, так как состав осадка не является вполне постоянным, — в зависимости от условий прокаливания он может содержать и другие окислы марганца.

Переводный множитель на  $\text{MnO}$  — 0,9301, на  $\text{Mn}$  — 0,7203.

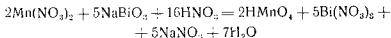
## 2. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Объемные методы определения марганца значительно превосходят весовые по скорости выполнения и часто не уступают им по точности.

Объемные методы основаны на реакции окисления двухвалентного марганца до семивалентного или четырехвалентного с последующим объемным определением его при помощи восстановителей. Большинство объемных методов не требует отделения марганца от сопутствующих элементов.

### Висмутатный метод определения марганца

В основу этого метода положена реакция окисления марганца до семивалентного висмутатом натрия



Избыток висмутата натрия отфильтровывают. В фильтрате определяют марганцовую кислоту раствором соли закисного железа методом обратного титрования. По точности этот метод не уступает весовому и пригоден для определения как больших, так и малых количеств марганца.

Определению мешают кобальт, ванадий, хром и церий, которые также окисляются в этих условиях и далее титруются восстановителем. По А. М. Дымову [11] содержание хрома до 1—2% не мешает определению марганца; большие количества хрома приходится отделять. Если раствор содержит указанные элементы, рекомендуется предварительно выделять марганец в виде двуокиси.

Определению марганца мешают также восстановители, в том числе хлор-ион, перекись водорода и органические вещества. Чтобы быть уверенным в их полном разрушении, анализируемый раствор сначала окисляют до выпадения осадка гидрата двуокиси марганца; этот осадок растворяют в перекиси водорода или сернистой кислоте и удаляют избыток восстановителя кипячением.

Определение марганца висмутатным методом лучше всего проводить в азотнокислой или серноазотной среде. Концентрация азотной кислоты должна составлять 1:3 (или 1:5), а определяемое количество марганца не должно превышать 0,10 г. Количество прибавляемого висмутата берется из расчета 26 г на 1 г Mn.

**Ход анализа.** Пневеску, рассчитанную так, чтобы содержание марганца не превышало 0,1 г, разлагают соляной кислотой, затем добавляют 15—20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривают до появления паров, чтобы удалить соляную кислоту. Если руда чисто марганцовая, с малым содержанием железа, можно растворять ее в 30—35 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:3), постепенно добавляя перекись водорода. В этом случае прибавлять серную кислоту не надо.

После полного разложения руды раствор разбавляют 30—50 мл воды (если применялось выпаривание с серной кислотой), отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его на фильтре азотной кислотой (1:3). Фильтрат и промывную жидкость сохраняют. Фильтр с остатком озоляют и обрабатывают при нагревании смесью серной и плавиковой кислот для удаления кремнезема. Затем выпаривают большую часть серной кислоты, остаток охлаждают, прибавляют 3—5 мл воды и присоединяют к основному фильтрату. К последнему приливают 30—40 мл  $\text{HNO}_3$  (1:2), прибавляют 0,5 г  $\text{NaBiO}_3$  и кипятят в течение 3—5 мин. Если при кипя-

чения исчезает фиолетовая окраска марганцовой кислоты и выпавшие окислы марганца растворяются, надо добавить висмутат натрия и снова прокипятить.

Выпавший осадок двуокиси марганца переводят в раствор, восстанавливая ее несколькими каплями сернистой кислоты или 2—3 каплями разбавленной (1%) перекиси водорода. Раствор кипятят для удаления избытка восстановителя, разбавляют до 150—200 мл и охлаждают до температуры не выше 15°; затем прибавляют 1—3 г  $\text{NaBiO}_3$  и энергично взбалтывают в течение 1—3 мин. При этом марганец окисляется до марганцовой кислоты и раствор окрашивается в фиолетовый цвет.

Для удаления избытка висмутата натрия раствор фильтруют через стеклянный тигель с фильтрующим дном и осадок промывают 3—5 раз холодной 3%  $\text{HNO}_3$ . К фильтрату приливают отмеренный объем 0,1 н. раствора соли Мора и перемешивают, после чего избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 0,5 мин.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{(V_1 K - V_2) T_{\text{Mn}} 100}{a}$$

где  $V_1$  — объем раствора соли Мора, прилитого к испытуемому раствору, мл;

$V_2$  — объем 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , израсходованного на титрование избытка соли Мора, мл.

$T_{\text{Mn}}$  — титр раствора перманганата калия по марганцу;

$a$  — навеска, г;

$K$  — соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и соли Мора

Это соотношение устанавливают следующим образом: в коническую колбу емкостью 250—300 мл приливают 30 мл  $\text{HNO}_3$  (1:3), добавляют из бюретки 25 мл раствора соли Мора и титруют 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления бледнорозовой окраски.

#### Реактивы

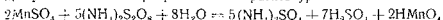
1. *Висмутат натрия*. 20 г  $\text{NaOH}$  расплавляют в никелевом или железном тигле и очень осторожно, небольшими порциями, всыпают в тигель 10 г  $\text{BiONO}_3$ , тщательно высушенного при 110°. После полного растворения соли висмута в расплавленную массу осторожно добавляют небольшими порциями 2 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Затем нагревают 3—5 мин., перемешивая расплавленную массу железным прутиком, и выливают тонким слоем на железный лист. Остывшую коричневую массу измельчают в железной ступке, затем кипятят с 150 мл воды и фильтруют через слой асбеста. Висмутат натрия промывают на фильтре горячей водой до полного удаления щелочи, после чего высушивают при 105° и тонко растирают.

2. *Перманганат калия* — 0,1 н. раствор. Титр устанавливают по стандартному образцу марганцовой руды в тех же условиях, что и при титровании пробы. Можно пользоваться раствором перманганата калия, нормальность которого установлена по оксалату 1 мл 0,1 н.  $\text{KMnO}_4$  отвечает 0,0010986 г  $\text{Mn}$ .

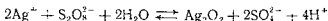
3. *Соль Мора* — 0,1 н. раствор 72 г х. ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л воды, содержащей 30 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Устанавливают соотношение реагирующих объемов раствора соли Мора и 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , на основании чего вычисляют величину  $K = \frac{\text{Объем 0,1 н. раствора KMnO}_4}{\text{Объем раствора соли Мора}}$ .

### Персульфатно-серебряный метод определения марганца

Окисление двувалентного марганца персульфатом аммония в присутствии ионов серебра можно выразить уравнением



Непосредственным окислителем является непрочная двуокись серебра, образующаяся при взаимодействии ионов персульфата и серебра



В отсутствие ионов серебра марганец окисляется персульфатом до двуокиси.<sup>1</sup>

Кинетика реакции окисления марганца до семивалентного изучалась рядом авторов. Детальное исследование ее в применении к анализу высокомарганцовистых сплавов опубликовано в 1938 г. Е. И. Денисовым [2].

Процесс окисления необходимо вести с такой скоростью, чтобы опасная зона образования трех- и четырехвалентного марганца была пройдена возможно скорее в условиях, при которых раскисление персульфата идет максимально быстро. Практически это достигается вливанием раствора соли двувалентного марганца, нагретого до 60°, в смесь растворов соли серебра и персульфата аммония, нагретую до той же температуры.

Марганцовая кислота оказывается наиболее устойчивой в 1—1,5 н. сернокислом растворе в присутствии ортофосфорной кислоты в качестве стабилизатора.

Окисление марганца можно проводить как в азотнокислых, так и в сернокислых растворах; при высоком содержании марганца лучше применять сернокислые растворы.

Элементы, мешающие определению марганца, те же, что и при бипмутатном методе.

Персульфатно-серебряный метод применим для анализа руд с малым и большим содержанием марганца, достаточно точен и по скорости выполнения удобен для массовых анализов. Ниже рассматриваются следующие варианты этого метода: 1) ход анализа для руд с высоким содержанием марганца, 2) ход анализа для железисто-марганцовых руд (оба варианта с конечным восстановлением марганцовой кислоты солью закисного железа), 3) ход анализа с восстановлением марганцовой кислоты перекисью водорода, 4) ход анализа с восстановлением марганцовой кислоты арсенитом натрия.

**Ход анализа для руд с высоким содержанием марганца.** При анализе руд с высоким содержанием марганца берут повышенные количества фосфорной кислоты и нитрата серебра.

<sup>1</sup> О возможности замены солей серебра кобальтовым катализатором см. стр. 369.

Навеску марганцевой руды 0,1—0,2 г разлагают 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) с добавлением 1—1,5 мл 3% раствора  $H_2O_2$ . Если руда плохо разлагается, разложение навески ведут 10—15 мл конц.  $HCl$ . В этом случае после разложения породы добавляют 10 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Если руда полностью не разлагается, нерастворимый остаток отфильтровывают, озоляют и обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот или сплавливают с содой; сплав растворяют в серной кислоте. Полученный тем или иным путем сернокислый раствор присоединяют к основному.

К сернокислому раствору, содержащему 5—8 мл конц.  $H_2SO_4$ , прибавляют 5 мл  $H_3PO_4$  (уд. вес 1,7),<sup>1</sup> разбавляют водой до 200 мл и нагревают до 60—70°. Одновременно в коническую колбу емкостью 1 л помещают 5 мл 2% раствора  $AgNO_3$ , добавляют 30 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и 5 мл  $H_3PO_4$ . Разбавляют раствор до 200 мл и нагревают приблизительно до 60°. Затем в колбу с раствором серебра добавляют 3—5 г сухого  $(NH_4)_2S_2O_8$  и далее вводят небольшими порциями нагретый анализируемый раствор.

После вливания каждой порции содержимое колбы взбалтывают и ждут, пока раствор из красноватого не станет чисто фиолетовым. Полученный раствор кипятят (не доводя до сильного кипения) в течение 10—12 мин. для разрушения избытка персульфата аммония, охлаждают под краном и титруют 0,1—0,2 н. раствором соли Мора до бледнорозовой окраски. Затем прибавляют 5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и продолжают титрование до перехода фиолетовой окраски в светлозеленую.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$\% \text{ Mn} = \frac{VT_{\text{Mn}} 100}{a}$$

где  $V$  — объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование марганцовой кислоты, мл;

$T_{\text{Mn}}$  — титр раствора соли Мора по марганцу;

$a$  — навеска, г.

Титр раствора соли Мора устанавливают по перманганату калия. Берут 40 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ , добавляют 5 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и 5 мл  $H_3PO_4$  и титруют раствором соли Мора до бледнорозовой окраски. Затем прибавляют 5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и продолжают титрование до перехода розовой окраски в светлозеленую. Определение повторяют 2—3 раза и берут среднее из них.

При отсутствии фенилантраниловой кислоты можно прибавить избыток соли Мора и оттитровать его перманганатом калия (стр. 360). Дифениламин как индикатор при высоком содержании марганца не обеспечивает достаточно надежных результатов.

**Ход анализа для железисто-марганцевых руд.** К подготовленному сернокислому раствору, содержащему 5—10 мл конц.  $H_2SO_4$

<sup>1</sup> Фосфорную кислоту можно заменить раствором фосфата аммония (стр. 363).

в 100 мл раствора, прибавляют 5—10 мл  $H_3PO_4$  (уд. вес 1,7), 2—3 г  $(NH_4)_2S_2O_8$  (или  $K_2S_2O_8$ ) и 1—3 мл 3% раствора  $AgNO_3$ . Раствор, окрашенный в фиолетовый цвет, слабо кипятят в течение 10—12 мин. для удаления избытка персульфата аммония и быстро охлаждают. Если раствор принимает слабозимую окраску, марганец определяют колориметрическим путем (стр. 367); если содержание марганца велико и раствор принимает интенсивную фиолетовую окраску, его титруют раствором соли Мора, как описано выше.

Титрование можно проводить с дифениламином в качестве индикатора. В этом случае титруют раствором соли Мора до тех пор, пока окраска не станет слабозимой, затем прибавляют 2—3 капли 1% раствора дифениламина, причем раствор принимает фиолетовую окраску; дотитровывают, прибавляя по каплям раствор соли Мора до перехода окраски в светлозеленую. Индикатор разрушается марганцевой кислотой, — поэтому его нельзя прибавлять в начале титрования; под конец титрования, когда раствор содержит двувалентный марганец и незначительное количество семивалентного, индикатор можно прибавлять без опасений. Обратное титрование избытка соли Мора перманганатом калия см. стр. 360.

**Восстановление марганцевой кислоты титрованным раствором перекиси водорода [36].** Анализируемый сернистый раствор, содержащий 2—3 мл свободной кислоты, разбавляют водой до 80 мл,<sup>1</sup> прибавляют 7 мл  $H_3PO_4$ , 5 мл 2% раствора  $AgNO_3$  и 20—30 мл свежеприготовленного 30% раствора  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Раствор избалтывают, нагревают до кипения и поддерживают слабое кипение до прекращения выделения пузырьков кислорода. Затем раствор быстро охлаждают, прибавляют 30 мл  $H_2SO_4$  (1:2) и сейчас же титруют раствором перекиси водорода (без индикатора) до исчезновения розовой окраски.

Для приготовления титрованного раствора перекиси водорода в литровую колбу вливают 500 мл воды и 100 мл  $H_2SO_4$  (1:1). В сильно охлажденный раствор вводят небольшими порциями 40 г  $Na_2O_2$ , каждую новую порцию перекиси вводят после растворения предыдущей и охлаждения раствора. Затем раствор разбавляют до 5 л дистиллированной водой. Его следует хранить в склянке из темного стекла, титр раствора устойчив в течение 2—3 дней.

Для установки титра раствора отмеривают из бюретки 25 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$ , прибавляют 30 мл  $H_2SO_4$  (1:2) и титруют раствором перекиси водорода до исчезновения розовой окраски. 1 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  отвечает 0,001099 г Мп.

**Восстановление марганцевой кислоты титрованным раствором арсенита натрия.** Окисление арсенита натрия марганцевой кислотой не протекает в соответствии с теоретическим уравнением. Вместе с двувалентным марганцем в растворе остаются ионы трех- и четырехвалентного, вследствие чего раствор бывает окрашен в зеленоватый цвет, затрудняющий установление конечной точки титрова-

<sup>1</sup> При отсутствии фосфорной кислоты применяют раствор соли: 120 г  $(NH_4)_2HPO_4$  растворяют в смеси 200 мл воды и 50 мл конц.  $H_2SO_4$ . 10 мл этого раствора заменяют 0,5 мл  $H_3PO_4$ . При замене фосфорной кислоты этим раствором анализируемый раствор разбавляют до 50 мл.

ния [11] Этот метод менее точен, чем титрование раствором соли Мора; применяют его главным образом при анализе руд железа и цветных металлов, где содержание марганца редко превышает 1—2%. Преимуществом метода является его скорость, так как нет необходимости удалять избыток персульфата, что особенно важно при массовых анализах. Кроме того, присутствие 1—2%  $\text{Cr}$  не мешает определению; большие количества хрома приходится отделять.

Титрование марганцовой кислоты арсенитом натрия можно производить как в азотнокислых, так и в сернокислых растворах.

Навеску руды разлагают обычным способом. При значительном содержании железа разложение лучше проводить соляной кислотой с последующим выпариванием с азотной или серной кислотой. К подготовленному раствору добавляют фосфорную кислоту, нитрат серебра и персульфат аммония, нагревают почти до кипения в течение 3—5 мин., быстро охлаждают и сейчас же титруют раствором арсенита натрия до полного обесцвечивания.

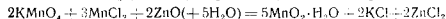
Титр раствора арсенита натрия устанавливают по перманганату калия: отмеряют 10—15 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , прибавляют 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), разбавляют водой до 100 мл и титруют раствором арсенита натрия до исчезновения розовой окраски. Берут средний результат из 3—4 определений. Если раствор арсенита натрия применяют для титрования марганцовой кислоты после окисления висмутатом натрия, то и титр раствора устанавливают в условиях висмутатного метода.

#### Приготовление титрованного раствора арсенита натрия [11]

К раствору 5,1—5,2 г карбоната натрия в 100 мл воды прибавляют 1,6875 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  и нагревают до кипения. После полного растворения трехоксида мышьяка раствор переливают в склянку, тщательно перемешивают и закрывают склянку резиновой пробкой с двумя отверстиями: в одно из них вставлена сифонная трубка, соединенная с бюреткой, в другое — хлоркальциевая трубка со стеклянной ватой для защиты от пыли.

#### Окисление двувалентного марганца перманганатом калия в нейтральном растворе

Двувалентный марганец окисляют до четырехвалентного титрованным раствором перманганата калия в нейтральном растворе; осаждающаяся при реакции кислота связывается окисью цинка. Присутствующие в анализируемом растворе ионы железа и хрома осаждаются окисью цинка в виде гидроксидов. Процессы осаждения трехвалентных металлов и окисления марганца могут быть выражены следующими реакциями:



Конец реакции определяют по появлению фиолетовой окраски раствора над осадком.

При недостатке окиси цинка в процессе титрования двувалентного марганца раствором перманганата калия выделяется свободная кислота; дальнейшее окисление марганца прекращается и раствор принимает розовую окраску раньше, чем весь марганец будет окислен.

Для перевода марганца в двухвалентную форму разложение руды должно производиться соляной кислотой. При отсутствии в руде высших окислов марганца (например при анализе карбонатов железа и марганца) разложение соляной кислотой не обеспечивает перехода железа в трехвалентную форму. В этих случаях рекомендуется разложение навески производить соляной кислотой с добавлением хлората калия. В случае анализа пиролюзита и других окисленных руд в этом нет надобности, так как при растворении их в соляной кислоте выделяется хлор, окисляющий железо. Избыток свободного хлора должен быть удален нагреванием или выпариванием раствора.

Определению марганца мешают никель, кобальт и ванадий.

Метод окисления двухвалентного марганца перманганатом калия в нейтральном растворе является быстрым техническим методом, пригодным для анализа марганцевых и железисто-марганцевых руд.

**Ход анализа.** Навеску руды 1—3 г обрабатывают в стакане или конической колбе 20—30 мл конц. HCl и нагревают до полного разложения. При анализе железных руд иногда приходится добавлять несколько капель плавиковой кислоты. По окончании разложения раствор разбавляют равным объемом горячей воды, добавляют 0,1—0,2 г KClO<sub>3</sub> для окисления железа и органических веществ; если руда содержит окислы трех- и четырехвалентного марганца, эта операция опускается. Затем добавляют 70—80 мл горячей воды и кипятят раствор до полного удаления хлора (проба подкрахмальной бумажкой). Раствор охлаждают и, не фильтруя, переводят в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Затем сухой пипеткой отбирают в конические колбы емкостью 750 мл aliquотные порции раствора по 100 или 50 мл.

Растворы в колбах нейтрализуют содой до слабокислой реакции и прибавляют взмученную в воде окись цинка (цинковое молоко) до тех пор, пока после взбалтывания жидкости на дне колбы не останется белый кружок диаметром 2—3 см. Растворы разбавляют до 400—500 мл и нагревают до кипения, следя за тем, чтобы на дне колбы оставался избыток окиси цинка; в случае отсутствия осадка добавляют еще окись цинка и нагревают. Большого избытка окиси цинка следует избегать.

Горячий раствор (80—90°) титруют раствором перманганата калия, приливая его порциями по 0,5—0,8 мл; после прибавления перманганата раствор тщательно перемешивают и ставят колбу на специальную подставку или же держат ее рукой в наклонном положении и наблюдают за цветом раствора над осадком. Если раствор не окрашен, снова прибавляют перманганат калия и продолжают так до тех пор, пока раствор над осадком не окрасится в розовый цвет. Обычно первую пробу перетитровывают; результаты этой пробы могут служить лишь ориентировочными. Следующая порция оттитровывается уже точно: после осаждения полуторных окислов



окисью цинка к пробе сразу приливают раствор перманганата калия в количестве на 1,5—2 мл меньшем, чем пошло на ориентировочное титрование первой порции раствора. Раствор сильно взбалтывают и дотитровывают, прибавляя по 0,1 мл раствора перманганата калия. Раствор должен быть все время горячим. На дне колбы под осадком гидроокисей должен оставаться белый осадок окиси цинка.

Содержание марганца вычисляют по формуле

$$x_{\text{Mn}} = \frac{VT_{\text{Mn}}A100}{B \cdot a}$$

где  $V$  — объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование, мл;

$T_{\text{Mn}}$  — титр раствора перманганата калия по марганцу;

$A$  — объем всего раствора в мерной колбе, мл;

$B$  — объем аликвотной порции раствора, взятой для титрования, мл;

$a$  — навеска, г.

Титр раствора перманганата калия устанавливают титрованием навески стандартного образца марганцевой руды.

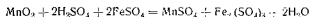
### Определение марганца в осадке двуокиси

Объемное определение марганца в предварительно выделенном осадке его двуокиси целесообразно применять в присутствии мешающих элементов и при полных анализах.

Отфильтрованный и промытый осадок двуокиси марганца, предварительно выделенный из анализируемого раствора одним из приведенных выше методов, помещают вместе с фильтром обратно в стакан или колбу, в которых производилось осаждение двуокиси. К осадку приливают точно отмеренный объем (30—40 мл) раствора сульфата закисного железа, подкисляют серной кислотой и взбалтывают до растворения осадка. После полного растворения осадка раствор разбавляют водой и титруют избыток соли закисного железа раствором перманганата калия.

Одновременно с титрованием пробы ставят холостой опыт с теми же количествами реактивов и таким же фильтром. Разность между объемами раствора перманганата калия, затраченными на холостой опыт и на титрование избытка сульфата закисного железа, дает количество перманганата калия, эквивалентное количеству марганца, содержащемуся в осадке двуокиси.

$\text{MnO}_2$  реагирует с  $\text{FeSO}_4$  по уравнению



Грамм-эквивалент марганца в этой реакции равен половине его атомного веса ( $\frac{51,93}{2}$ ). Таким образом, 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  отвечает  $\frac{27,47}{1000 \cdot 10} = 0,002747$  г Mn.

### 3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Колориметрические методы определения марганца основаны на окислении марганца в кислом растворе и последующем измерении интенсивности окраски марганцовой кислоты.

Чувствительность метода — 0,008 мг Mn в 50 мл раствора [2]. Точное подчинение закону Бера наблюдается при концентрациях марганца, не превышающих 150 мг/л [28].

Для колориметрического определения марганца обычно пользуются отдельной навеской или аликвотной частью раствора, подготовленного к анализу.

Определение производится в азотно- или сернистых растворах. Определению мешают восстановители, в том числе хлор-ион, и органические вещества. Солянокислые растворы переводят выпариванием с соответствующей кислотой в азотно- или сернистые. Органические вещества разрушают предварительным нагреванием раствора с азотной или серной кислотами. Надо обращать внимание на полное удаление перекиси водорода, если она вводилась в раствор по ходу анализа. Бораты и фториды не мешают определению.

Ионы, имеющие собственную окраску и окисляющиеся в условиях определения марганца до высшей валентности (особенно хром, церий, ванадий), искажают окраску марганцовой кислоты. Влияние их может быть устранено добавлением солей этих элементов к раствору для сравнения. Влияние окраски ионов хрома и церия мало сказывается, если пользоваться светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале 510—550 *мк*. Окраска ионов железа уничтожается добавлением фосфорной кислоты.

Для окисления марганца до семивалентного чаще всего применяют персульфат аммония в присутствии нитрата серебра или соли кобальта, играющих роль катализаторов. Наиболее надежные результаты получаются при окислении двувалентного марганца периодатами. При окислении персульфатом аммония особенно при недостаточной кислотности и относительно высоких содержаниях марганца, наблюдаются иногда буроватые или винно-красные тона, искажающие окраску марганцовой кислоты. Их появление объясняется образованием труднорастворимых соединений четырехвалентного марганца. Чтобы избежать этих явлений, применяют следующие способы:

1) прибавление фосфорной кислоты (или фосфорнокислых солей) и азотной или серной кислот, что способствует образованию устойчивой окраски раствора марганцовой кислоты;

2) добавление к раствору, имеющему буроватый или красный оттенок, нескольких крупинок муравьинокислого натрия, восстанавливающего соединения четырехвалентного марганца. Имеющийся в растворе избыток персульфата аммония сейчас же окисляет двувалентный марганец до семивалентного. Разумеется, муравьинокислую соль надо прибавлять в небольшом количестве, чтобы не восстановить марганцовую кислоту.

Измерение окраски производится с помощью фотометра ФМ или фотоколориметра (светофильтр с областью пропускания 500—550 *мк*), а также методом колориметрического титрования. Метод стандартных серий при окислении персульфатом мало пригоден из-за недостаточной устойчивости окраски.<sup>1</sup> В качестве стандартного раствора обычно применяют раствор перманганата калия.

### Подготовка раствора

Карбонатные породы растворяют в азотной кислоте; силикаты разлагают сплавлением с содой или обработкой плавиковой и серной кислотами. Если для определения марганца используется раствор, получаемый по ходу анализа, то при наличии соляной кислоты ее удаляют выпариванием с азотной или серной кислотами. Если порода или руда содержат органические вещества и при разложении получают окрашенные растворы, их обесцвечивают нагреванием с азотной кислотой или кипячением с персульфатом аммония; если при этом образуется окрашенный осадок, добавляют сернистую кислоту или перекись водорода. Избыток восстановителя в растворе удаляют кипячением.

### Окисление марганца персульфатно-серебряным методом

К полученному тем или иным путем раствору добавляют столько азотной кислоты, чтобы ее концентрация была не ниже 3%. При значительном содержании железа и марганца добавляют 1—1,5 *мл*  $H_3PO_4$ , затем 1—5 *мл* 1% раствора  $AgNO_3$ , нагревают раствор до 50—60° и вводят 0,5—1 *г* сухого  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Раствор нагревают, пока окраска не перестанет усиливаться, добавляют еще 0,1—0,2 *г*  $(NH_4)_2S_2O_8$  и быстро охлаждают. Если раствор принимает красноватый или буроватый цвет, добавляют фосфорную кислоту, избыток азотной или крупинку муравьинокислого аммония (стр. 367).

**Колориметрическое титрование.** Стакан с испытуемым раствором помещают на лист белой бумаги. В другой такой же стакан наливают равный объем подкисленной воды. Если анализируемый раствор окрашен соединениями меди, ванадия, церия или хрома, добавляют в стакан с водой соединения этих элементов до одинаковой окраски. Окраска солей церия хорошо имитируется раствором бихромата. Для сравнения приливают из бюретки 0,1 или 0,05 *н.* раствор  $KMnO_4$  до совпадения окраски с анализируемым раствором.

Если окраска определяемого раствора слишком интенсивна, разбавляют оба раствора или помещают окрашенный раствор пробы в мерную колбу, доводят до метки водой, перемешивают и берут для анализа аликвотную часть.

<sup>1</sup> Лаборатория ВИМС рекомендует применять шкалу стандартных растворов марганца, окисленного перподатным методом. Такая шкала очень устойчива.

При сравнении окраски в колориметре раствор перманганата калия разбавляют непосредственно перед определением, так как разбавленные растворы малоустойчивы.

**Фотоколориметрическое определение.** При фотоколориметрическом определении пользуются зеленым светофильтром. В качестве стандартного раствора для построения калибровочной кривой применяют титрованный раствор перманганата калия, отмеренный объем которого восстанавливают сернистой кислотой и кипятят до удаления избытка восстановителя. После этого марганец вновь окисляют до семивалентного тем же методом, который применялся при анализе проб.

### Окисление марганца персульфатнокобальтовым методом

В 1953 г. В. И. Кузнецовым и Л. М. Будановой [4] было предложено заменить дефицитные соли серебра кобальтовым катализатором. Для устранения розовой окраски кобальт-иона удобен смешанный кобальтово-никелевый или кобальтово-медный катализатор. Метод, предложенный авторами для объемного определения марганца в сталях, с небольшими изменениями применен лабораторией ВСЕГЕИ для колориметрического определения марганца в природном сырье.<sup>1</sup>

**Ход анализа.** К подготовленному, как описано выше, раствору прибавляют такое количество азотной или серной кислоты, чтобы ее содержание не превышало 3 мл в 100 мл раствора; большой избыток кислоты мешает окислению. Для ускорения окисления полезно добавить фосфорную кислоту или ее соль (при невысоком содержании марганца и не слишком больших количествах железа ее можно не вводить).

К раствору приливают 10 мл раствора катализатора и нагревают его до кипения; затем прибавляют 4—5 мл 25% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (или равное количество сухой соли) и нагревают еще несколько минут, после чего раствор охлаждают и колориметрируют.

Определение можно проводить в азотнокислом или сернокислом растворе; азотнокислый раствор удобнее при высоких содержаниях кальция.

#### Приготовление растворов катализаторов

*Кобальтово-медный катализатор.* 0,5 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 2 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды.

*Кобальтово-никелевый катализатор.* 0,5 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 1,5 г  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды

### Окисление марганца периодатом

При окислении солями иодной кислоты растворы марганцевой кислоты относительно устойчивы. Необходимо присутствие фосфор-

<sup>1</sup> Работа выполнена Е. А. Исаевой.

ной кислоты для связывания железа, так как периодат железа трудно растворим; фосфорная кислота, кроме того, предотвращает возможность осаждения периодата или иодата марганца.

**Ход анализа.** К подготовленному, как описано выше, раствору объемом около 50 мл прибавляют 3 мл конц.  $H_2SO_4$ , 2—5 мл 85%  $H_3PO_4$  (в зависимости от содержания железа) и 0,3—0,5 г  $KJO_4$  или  $NaJO_4$ . Раствор нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к кипению, около 5 мин.; затем охлаждают и разбавляют водой, если окраска слишком интенсивна. Измерение окраски производится так же, как при персульфатно-серебряном методе.

1 мл 0,1 н.  $KMnO_4$  соответствует 0,00142 г  $MnO$  или 0,001099 г  $Mn$ .

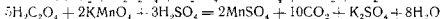
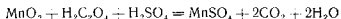
## VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА

Под активным кислородом понимают содержание кислорода в соединениях марганца, превышающее количество, отвечающее оксиду  $MnO$ , иначе говоря окисляющую способность оксидов марганца. Количество активного кислорода условно пересчитывают на двуокись марганца. В присутствии восстановителей (закисного железа, органических веществ и др.) результаты определения активного кислорода оказываются преуменьшенными.

Методы определения активного кислорода не отличаются особой точностью и дают лишь приближенные результаты. Наибольшее распространение имеют методы восстановления высших оксидов марганца в кислой среде щавелевой кислотой и солью закисного железа.

### 1. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ШЩВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Руду растворяют в щавелевой кислоте; активный кислород окисляет эквивалентное количество щавелевой кислоты, а избыток ее, не вошедший в реакцию, оттитровывают раствором перманганата калия



**Ход анализа.** Навеску тонкоизмельченной руды 0,25—0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 250—300 мл, смачивают 2—3 мл воды, прибавляют 25—30 мл  $H_2SO_4$  (1 : 4) и приливают из бюретки 40 мл 0,2 н. раствора  $H_2C_2O_4$  или  $Na_2C_2O_4$ .<sup>1</sup> Колбу с раствором нагревают, не доводя до кипения, до полного исчезновения темных частиц руды. Одновременно ставят холостой опыт с теми же количествами серной и щавелевой кислот. Кипятить раствор нельзя,

<sup>1</sup> При употреблении оксалата натрия увеличивают объем добавляемой серной кислоты.

так как при этом возможно частичное разложение щавелевой кислоты.

По окончании разложения раствор разбавляют до 120—150 мл горячей водой и оттитровывают избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором  $KMnO_4$ . Если при титровании окраска появляется от первой капли — определение повторяют с меньшей навеской. Титрование начинают при температуре 70—80°; к концу титрования температура должна быть не ниже 60°.

Разность между объемами раствора перманганата калия, затраченными на холостой опыт и титрование кислоты, не вошедшей в реакцию, дает количество перманганата калия, эквивалентное щавелевой кислоте, вошедшей в реакцию.

Содержание двуокиси марганца вычисляют по формуле

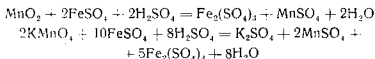
$$\% \text{ MnO}_2 = \frac{(V_1 - V_2) T_{\text{MnO}_2} 100}{a}$$

- где  $V_1$  — объем раствора перманганата калия, пошедшего на проведение холостого опыта, мл;  
 $V_2$  — объем того же раствора, пошедшего на титрование оставшейся щавелевой кислоты, мл;  
 $T_{\text{MnO}_2}$  — титр раствора перманганата калия по двуокиси марганца; 1 мл 0,1 н. раствора  $KMnO_4$  отвечает 0,004347 г  $MnO_2$  или 0,0008 г  $O_2$  (если результаты выражены в процентах активного кислорода);  
 $a$  — навеска, г.

Для приготовления 0,2 н. раствора щавелевой кислоты (оксалата натрия) растворяют 12,6 г щавелевой кислоты ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) или 13,4 г оксалата натрия в 1 л воды.

## 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЮ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Руду обрабатывают сернокислым раствором соли закисного железа. Соединения трех- и четырехвалентного марганца восстанавливаются до двухвалентного, окисляя эквивалентное количество закисного железа. Избыток закисного железа оттитровывают перманганатом калия



**Ход анализа.** Навеску тонкоизмельченной руды 0,3—0,5 г помещают в колическую колбу емкостью 300—400 мл, снабженную пробкой с двумя трубками: подводящей (доходит почти до дна колбы) и отводящей газ. Смочив навеску 1—2 мл воды, вытесняют воздух из колбы током углекислого газа. Затем, не прекращая тока углекислого газа, вливают из бюретки 30—50 мл раствора соли закисного железа и нагревают на водяной бане или при слабом кипячении до полного исчезновения темных частиц руды. По окончании разложения навески колбу с раствором быстро охлаждают, доба-

вляют 100—150 мл холодной прокипяченной воды и оттитровывают избыток соли закисного железа 0,1 н. раствором  $\text{KMnO}_4$  (до розовой окраски). Если раствор сильно окрашен солями железа, добавляют 1—2 мл  $\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Метод восстановления солью закисного железа является более точным, чем метод с применением навесовой кислоты; однако необходимость проведения разложения в токе углекислого газа делает его менее удобным для массовых анализов.

Соотношение между растворами перманганата калия и сульфата закисного железа устанавливают следующим образом. 10 мл раствора соли железа разбавляют 100 мл воды, добавляют фосфорную кислоту (если она вводится при анализе пробы) и оттитровывают раствором перманганата калия. Число миллилитров перманганата калия, деленное на 10 (изятый объем раствора соли железа) дает искомым коэффициент  $K$ .

Вычисление содержания двуокиси марганца (или активного кислорода) производят по формуле

$$x = \frac{(V_1 K - V_2) T}{a}$$

где  $V_1$  — объем раствора соли железа, мл,

$K$  — соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и сульфата закисного железа;

$V_2$  — объем раствора перманганата калия, пошедшего на обратное титрование;

$T$  — титр раствора перманганата калия по двуокиси марганца или кислороду; 1 мл 0,1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  отвечает 0,004347 г  $\text{MnO}_2$  или 0,0008 г  $\text{O}_2$ ;

$a$  — навеска, г.

Приготовление раствора соли закисного железа

К 50 мл дистиллированной воды приливают при помешивании 20 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Не охлаждая, прибавляют 50 г кристаллического сульфата закисного железа или 70 г соли Мора. После растворения объем доводят до 1 л.

## VII. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МАРГАНЦОВЫХ РУД

При полном анализе марганцовых руд приходится отступать от систематического хода анализа, применяемого для железных руд и силикатов. Марганец нужно отделять от сопутствующих элементов; кроме того, ход анализа меняется в присутствии некоторых элементов (бария, кобальта), нередко встречающихся в марганцевых рудах.

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНЕЗЕМА

Кремневая кислота может быть выделена при разложении руды соляной или серной кислотой. Выпаривание с соляной кислотой является наиболее универсальным методом. Хотя серная кислота дает более полное выделение кремневой кислоты, применение ее ограничено: она непригодна при высоком содержании кальция; кроме того, наличие сульфатов в растворе нежелательно при определении некоторых элементов, например фосфора. Выделение крем-

новой кислоты с помощью желатинизации нельзя применять, если фильтрат используется для определения фосфора и ускоренного определения кальция.

При анализе руды, состав которой неизвестен аналитику, следует предварительно выполнить качественный анализ, в частности пробу на барий, так как в зависимости от его наличия или отсутствия меняется ход определения кремневой кислоты.

Качественная проба на барий производится следующим образом. Небольшое количество руды разлагают соляной кислотой, добавляют несколько капель серной кислоты (1 : 1), разбавляют несколькими миллилитрами воды и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтр с осадком озоляют, остаток сплавляют с небольшим количеством соды и сплав выщелачивают горячей водой. Вытяжку отфильтровывают и промывают остаток разбавленным раствором соды. Остаток растворяют в соляной кислоте и из раствора осаждают барий серной кислотой.

### Определение кремнезема в отсутствие бария

Если руда содержит карбонаты, навеску около 1 г разлагают на холоду разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, прибавляемой небольшими порциями через носик чашки, закрытой часовым стеклом; в отсутствие карбонатов навеску разлагают 10—15 мл конц. HCl при нагревании. По окончании разложения раствор выпаривают досуха и подсушивают до исчезновения запаха соляной кислоты. К остатку приливают 3—5 мл конц. HCl, дают постоять 2—3 мин., затем разбавляют горячей водой и перемешивают. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл.

Если остаток невелик и не содержит частиц неразложившейся руды, его можно взвесить, обработать 3—5 мл HF и 1—2 мл HNO<sub>3</sub>, выпарить, еще раз обработать азотной кислотой, выпарить, прокалить и взвесить. Разность двух взвешиваний дает содержание двуокиси кремния.

Если остаток значителен или окрашен, его сплавляют с содой, сплав растворяют в соляной кислоте и выделяют кремневую кислоту выпариванием (стр. 320). При значительном содержании двуокиси кремния или при анализах повышенной точности прокаленный и взвешенный осадок обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот, выпаривают и прокалывают. Разность в весе дает содержание двуокиси кремния.

Остаток в тигле сплавляют с содой и растворяют сплав в кислоте. Все фильтраты после сплавления присоединяют к основному раствору в мерной колбе и разбавляют водой до метки.

При содержании двуокиси кремния свыше 10% и при анализах повышенной точности фильтрат после ее выделения выпаривают еще раз (стр. 81).



Разложение серной кислотой описано на стр. 319; при разложении добавляют 5—10 мл 3% раствора  $H_2O_2$ .

Для дальнейшего анализа обычно наиболее выгоден азотнокислый раствор; однако при разложении азотной кислотой (с перекисью водорода) выделение кремневой кислоты проходит хуже, чем при разложении серной или соляной кислотами.

### Определение кремнезема в присутствии бария

Навеску руды 1 г помещают в стакан и при нагревании растворяют в 10—15 мл конц.  $HCl$ . Затем прибавляют 7—10 мл разбавленной (1:1)  $H_2SO_4$  и выпаривают до появления паров серной кислоты, которым дают выделяться в течение 5 мин. По охлаждении осторожно прибавляют небольшое количество воды и 5 мл конц.  $HCl$ , разбавляют водой до 50 мл и нагревают до растворения солей. Раствор отфильтровывают через плотный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей разбавленной соляной кислотой (1:10) и горячей водой.

Фильтрат сохраняют для определения других компонентов, а фильтр с осадком, состоящим из неразложившихся силикатов, кремневой кислоты и сульфата бария, переносят в платиновый тигель, изоляют и сплавляют с 2—3 г  $Na_2CO_3$ . Сплав заливают 100—150 мл воды и нагревают до полного распада. Нерастворимый остаток I, содержащий весь барий в виде карбоната и часть кремневой кислоты, отфильтровывают и промывают горячим 2—3% раствором  $Na_2CO_3$ .

Платиновый тигель ополаскивают разбавленной соляной кислотой, а затем водой; полученный раствор сохраняют.

Фильтрат переносят в фарфоровую чашку, подкисляют соляной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой и отфильтровывают кремневую кислоту обычным способом. Фильтрат I сохраняют. Фильтр с кремневой кислотой помещают в платиновый тигель и сохраняют.

Остаток I на фильтре (карбонат бария и часть кремневой кислоты) смывают в чашку горячей водой, промывают фильтр горячей разбавленной соляной кислотой и затем горячей водой. Фильтраты собирают в чашку, приливают туда же раствор, полученный при обмывании тигля, подкисляют соляной кислотой, приливают еще 2—3 мл кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают соляной кислотой, разбавляют водой и отфильтровывают кремневую кислоту через фильтр, с которого был смыт осадок. Фильтрат II, содержащий барий, сохраняют.

Оба фильтра с осадками кремневой кислоты прокаливают вместе в платиновом тигле до постоянного веса, затем обрабатывают остаток плавиковой и серной кислотами и взвешивают. Разница в весе дает содержание двуокиси кремния. Остаток в тигле сплавляют с

содой и сплав выщелачивают водой. Если остается нерастворимый остаток, его отфильтровывают и промывают 1—2% раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Фильтрат III присоединяют к фильтрату I; остаток растворяют в соляной кислоте и раствор присоединяют к фильтрату II, содержащему барий.

Для определения бария в соединенных растворах (фильтрат II) избыток кислоты связывают аммиаком или содой до концентрации 0,5—1%  $\text{HCl}$ , нагревают до кипения и осаждают барий разбавленной серной кислотой. По отстаиванию (через ночь) осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и озоляют в фарфоровом тигле (сильно прокалывать не надо). Фильтрат может содержать алюминий; его присоединяют к основному фильтрату I. Все фильтраты соединяют в мерной колбе и разбавляют водой до метки.

Из аликвотных частей полученного тем или иным путем раствора определяют марганец, сумму полуторных окислов, кальций, магний, фосфор, железо. Кальций может быть определен из аликвотной части фильтрата без отделения сопутствующих элементов.

Определение активного кислорода, воды, двуокси углерода, часто также и марганца производят из отдельных навесок.

## 2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ПОЛУТОРНЫХ ОКИСЛОВ, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

При анализе руд с высоким содержанием марганца и руд, содержащих большие количества щелочноземельных металлов, лучше всего начать анализ с выделения марганца хлоратным или персульфатным методом из кислого раствора. Дальнейший анализ ведется как обычный силикатный. Если содержание марганца не слишком велико (а также при значительном содержании железа), его выделяют вместе с полуторными окислами двукратным осаждением аммиаком с окислителями — бромной водой, персульфатом аммония или перекисью водорода. Если содержание марганца велико, лучше сначала осадить его персульфатом аммония в кислом растворе<sup>1</sup> (стр. 385), затем добавить к фильтрату избыток аммиака. Осадки можно соединить.

Метод выделения марганца с полуторными окислами не рационален, если руда содержит кобальт или никель, так как эти элементы будут распределяться между раствором и осадком. В этих случаях лучше либо провести выделение полуторных окислов пиридином или гидролизом их уксуснокислых солей и далее разделять сероводородом кобальт и марганец, либо сначала выделить марганец хлоратным методом. Анализ кобальтово-марганцовых минералов описан на стр. 434.

<sup>1</sup> В этом случае осаждение можно вести и из солянокислого раствора, так как количественное выделение марганца не требуется.

## Схемы анализа

Анализ производится из 100 мл раствора, что отвечает навеске 0,4 г. Если выделение марганца производят хлоратным или пересульфатным методом в кислом растворе, его предварительно переводят в азотнокислый. Из осадка двуокиси марганца выделяют железо и определяют марганец весовым методом в виде пирофосфата. Марганец можно определять и объемным методом; в этом случае железо из осадка двуокиси марганца не выделяют. Содержание железа определяют из другой аликвотной части раствора; в данной порции определяют железо в осадке полуторных окислов, чтобы рассчитать содержание алюминия по разности. В фильтрате от марганца устанавливают сумму полуторных окислов, кальций и магний (стр. 88), если проба не содержит кобальта. В присутствии кобальта полуторные окислы выделяют гидролизом их уксуснокислых (янтранокислых) солей или пиридином, затем выделяют кобальт сульфидом аммония, а в фильтрате определяют кальций и магний. Ход анализа описан в разделе «Кобальт».

Выделение марганца совместно с полуторными окислами в аммиачной среде ведется по следующей схеме. В аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты осаждают марганец и полуторные окислы аммиаком с окислителями. При значительном содержании марганца лучше сначала осадить основную массу его пересульфатом из слабокислого раствора, затем, не отфильтровывая осадка, добавить аммиак до сильного запаха и досадить оставшийся марганец и полуторные окислы.

Осадок растворяют в соляной кислоте с перекисью водорода и пересаждают в тех же условиях. В фильтрате определяют кальций и магний обычными методами. Следует только иметь в виду, что оставшийся в растворе пересульфат постепенно разлагается с образованием серной кислоты. Поэтому необходимо следить, чтобы при осаждении и фильтровании осадка оксалата кальция раствор сохранял запах аммиака.

Осадок, содержащий полуторные окислы и двуокись марганца, растворяют в соляной кислоте и выделяют полуторные окислы пиридином или гидролизом их уксуснокислых солей. Разделение может быть также проведено бензоатом аммония [6].

Осадок полуторных окислов прокалывают и взвешивают. Если разделение производилось пиридином, то для удаления его из раствора к фильтрату прибавляют несколько миллилитров концентрированного раствора аммиака или немного соды и кипятят до удаления запаха пиридина.

В полученном тем или иным путем фильтрате можно определить марганец в виде пирофосфата или выделить его в виде двуокиси; однако последний метод менее рационален, так как для полного выделения марганца приходится разрушать аммонийные соли.

**Анализ руд, содержащих кобальт.** В случае присутствия кобальта разделение начинают с отделения марганца в кислом растворе (схема анализа дана на стр. 376) или с осаждения полуторных окислов пиридином или гидролитическим путем, после чего осаждают кобальт сероводородом в присутствии хлорида пиридина. Для отделения марганца от щелочноземельных металлов его можно осадить в виде кристаллического сульфида в присутствии уротропина.

#### **Выделение марганца в виде кристаллического сульфида [21]**

В присутствии гексаметилентетрамина (уротропина) сероводород осаждает мелкокристаллический сульфид марганца красно-оранжевого цвета. Освобождающаяся при осаждении сульфида кислота, реагируя с уротропином, вызывает его разложение на формальдегид и аммиак; последний связывает свободную кислоту с образованием аммонийной соли, и кислотность остается постоянной. Количественное выделение марганца достигается только при нагревании.

**Ход анализа.** К фильтрату после отделения сульфидов кобальта и никеля прибавляют сухую соду, пока не прекратится выделение пузырьков углекислого газа, и затем еще некоторый избыток ее (проба с метиловым красным). Полноту удаления пиридина определяют по запаху. Затем к раствору прибавляют соляную кислоту до кислой реакции и кипятят до удаления углекислого газа. Объем раствора должен быть не более 200 мл. Раствор нейтрализуют по метиловому красному, добавляют еще 1—2 капли HCl, нагревают до 60° и прибавляют немного бумажной массы. Затем прибавляют уротропин (из расчета 2 г уротропина на 0,5 г MnO) и при непрерывном взбалтывании пропускают ток сероводорода в течение 15 мин. После этого раствор нагревают и пропускают сероводород примерно в течение 15—20 мин.

Далее раствор охлаждают в токе сероводорода и через 15 мин. отфильтровывают осадок, предварительно сняв кусочком фильтровальной бумаги, приставившие к стенкам колбы. Осадок на фильтре промывают 3% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с несколькими каплями аммиака (2—3 капли на 250 мл раствора).

Осадок сульфида марганца переносят в фарфоровый тигель, подсушивают и прокаливают. Полученную смесь окислов марганца растворяют в соляной кислоте, переносят раствор в стакан и определяют марганец фосфатным методом. В фильтрате от сульфида марганца разрушают органические вещества выпариванием с азотной кислотой, после чего можно обычными методами определять кальций и магний.

#### **Определение кальция и магния**

Независимо от методов выделения марганца и полуторных окислов кальций осаждают в виде оксалата и определяют весовым или объемным способом в зависимости от его содержания (см. «Силикаты»).

Ввиду длительности всех операций по отделению сопутствующих элементов можно рекомендовать, в особенности для массовых технических анализов руд, определение кальция без отделения сопутствующих элементов в присутствии комплексообразователя. Этот метод, предложенный Ю. И. Усатенко для шлаков [13], был нами видоизменен применительно к анализу марганцовых руд.

Осаждение оксалата кальция производится при низком рН в присутствии избытка щавелевой кислоты. При высоком содержании марганца последний отчасти соосаждается с кальцием; эта ошибка может быть компенсирована установкой титра перманганата калия по марганцовой руде.<sup>1</sup>

В присутствии органических веществ получаются преувеличенные результаты, — поэтому для ускоренного определения кальция непригоден фильтрат после отделения кремневой кислоты с помощью желатини; если руда содержит органические вещества, навеску необходимо прокалить. При высоком содержании сульфатов результаты получаются преуменьшенными.

Если определение кальция производится из отдельной навески, руду разлагают соляной кислотой или азотной кислотой с перекисью водорода; избыток перекиси водорода разрушают кипячением или выпариванием почти досуха. Можно определять кальций из аликвотной части фильтрата после определения кремневой кислоты.

**Ход анализа.** Полученный тем или иным путем раствор нагревают до кипения и прибавляют 50 мл также нагретого до кипения 5% раствора  $H_2C_2O_4$  и 50 мл горячего 4% раствора  $(NH_4)_2C_2O_4$ . Раствор нейтрализуют из бюретки разбавленным (1:1) аммиаком в присутствии метилового оранжевого (при сильном перемешивании) до выпадения осадка и перехода окраски индикатора в оранжевую (в сильно окрашенных железом растворах для более четкого перехода окраски пользуются метиловым красным).

Для получения достаточного крупных кристаллов и полного выделения оксалата кальция необходимо дать осадку отстояться в течение 20 мин. Затем осадок быстро отфильтровывают и промывают на фильтре холодной водой; количество промывных вод не должно превышать 100 мл. Осадок смывают горячей водой в стакан, в котором велось осаждение, приливают серную кислоту из расчета 10 мл на 100 мл раствора, промывают фильтр раствором серной кислоты, подогревают до  $80^\circ$  и титруют перманганатом калия до устойчивой слабозеленой окраски.

При больших содержаниях кальция осадок необходимо переосадить; в таких случаях пользование практическим титром перманганата калия не обязательно.

Титр раствора перманганата калия по окиси кальция устанавливается по стандартному образцу марганцовой руды с соблюдением всех условий анализа

(так называемый практический титр). Установка практического титра производится следующим образом. Навеску марганцевой руды с известным содержанием окиси кальция обжигают и обрабатывают соляной кислотой при кипячении. После разложения пробы раствор разбавляют до 100 мл, нагревают почти до кипения, прибавляют 50 мл  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 50 мл  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  и определяют оксид кальция так, как указано выше.

Титр раствора перманганата калия  $T_{\text{CaO}}$  рассчитывают по формуле

$$T_{\text{CaO}} = \frac{pa}{V \cdot 100}$$

где  $p$  — содержание окиси кальция в стандартном образце, %;

$a$  — навеска стандартного образца, г;

$V$  — объем раствора перманганата калия, израсходованного на титрование навески стандартного образца, мл.

В фильтрате от оксалата кальция определяют магнией фосфатным методом (стр. 95). В случае неполного выделения марганца остаток его почти количественно будет находиться в осадке пирофосфата магния. Поэтому следует определить колориметрически содержание марганца в пирофосфате магния и внести соответствующую поправку.

### Определение железа

Железо определяют из аликвотной части фильтрата от кремневой кислоты одним из объемных методов, описанных на стр. 302. При малом содержании железа можно определить его колориметрическим роданидным методом. Колориметрическое определение железа сульфосалицилатным методом при высоком содержании марганца неприменимо.

### Определение титана

Титан определяют колориметрическим способом после перевода в раствор осадка полуторных окислов растворением в серной кислоте или сплавлением с пиросульфатом калия (стр. 83). Определение титана при наличии в руде ванадия — см. стр. 754.

### Определение алюминия

Обычно алюминий определяют по разности, вычитая из суммы полуторных окислов содержание окислов железа, титана и фосфорного ангидрида. Следует учитывать, что марганцевые руды нередко содержат также ванадий. При малом содержании алюминия, в особенности при анализе железистых руд и минералов, лучше определять алюминий прямым путем одним из методов, описанных в разделе «Железо и его руды».

### Определение ванадия

Ванадий определяют колориметрическим способом. Во многих рудах полное извлечение ванадия достигается разложением пробы азотной кислотой с перекисью водорода; иногда приходится прибегать к сплавлению. Методы разложения руды и определения ванадия описаны в разделе «Ванадий».

### Определение никеля и кобальта

Выделение никеля и кобальта в ходе полного анализа описано выше (стр. 377). Методы определения этих элементов указаны в соответствующих разделах.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ И ФОСФОРА

Серу определяют из отдельной навески, разлагаемой сплавлением с содой и селитрой. Сплав выщелачивают водой и до фильтрования водной выпяжки осаждают соединения марганца, перемешивая в раствор, нагреванием с 1—2 мл спирта; на обесцвечивании раствор отфильтровывают и определяют серу (см. «Сера»). В отсутствие бария можно определять сульфатную серу из аликвотной части раствора после отделения кремневой кислоты.

Фосфор определяют колориметрическим способом по окраске фосфорно-молибдено-ванадиевого комплекса. Можно определять фосфор из аликвотной части фильтрата после отделения кремневой кислоты, для чего раствор переводят в азотнокислый. При высоком содержании железа его приходится отделять; в этих случаях определение производят после сплавления навески с едким натром (стр. 330).

### 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

В марганцевых рудах потеря в весе при прокаливании навески не отвечает содержанию летучих компонентов (воды, двуокиси углерода, органических веществ и т. д.), так как при этом меняется степень окисления марганца. В основном марганец переходит в окисел  $Mn_2O_3$ . Таким образом, содержание активного кислорода уменьшается при прокаливании окисных руд и увеличивается при прокаливании карбонатных руд. Введение поправки по расчету невозможно, так как в прокаленном остатке, наряду с  $Mn_2O_3$ , всегда присутствуют и другие окислы марганца. Поэтому содержание активного кислорода в прокаленной навеске приходится определять экспериментальным путем. Для этого следует использовать ту же навеску, в которой определялась потеря при прокаливании, так как степень окисления марганца при прокаливании колеблется в зависимости от ряда причин.

**Ход анализа.** Тонкоизмельченную навеску 0,3—0,5 г прокалывают в фарфоровом (или платиновом) тигле сначала осторожно, затем при температуре 900—1000° до постоянного веса. В остатке определяют активный кислород и пересчитывают его содержание на непрокаленную навеску. Для вычисления истинной потери при прокаливании из найденной величины вычитают процентное содержание активного кислорода в непрокаленной навеске и к полученной разности прибавляют процентное содержание активного кислорода, определенное разложением остатка после прокалывания.

#### Пример расчета

Допустим, что при навеске руды 0,5 г потеря при прокаливании равна 15,73% (в пересчете на высушенную при 100° навеску). Содержание активного кислорода в руде равно 7,57% (в пересчете на высушенную при 100° навеску). Содержание активного кислорода в остатке после прокалывания равно 3,22%.

Истинная потеря при прокаливании составит

$$(15,73 - 7,57) + 3,22 = 11,38\%$$

Более надежным является прямое определение воды и двуокиси углерода (стр. 41).

### 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Минералы и руды, содержащие окислы трех- и четырехвалентного марганца, при обработке соляной кислотой разлагают ее с выделением хлора. Поэтому при определении двуокиси углерода методом разложения навески соляной кислотой с поглощением выделяющейся  $\text{CO}_2$  (стр. 124) результаты будут искажены. Чтобы избежать этого, навеску разлагают уксусной (1:1) или соляной кислотой в присутствии восстановителей. В качестве восстановителей можно применять соли закисного железа или хлорид олова, нельзя применять щавелевую кислоту или сульфиты. В дальнейшем определение выполняется обычным путем.

#### ЛИТЕРАТУРА

См. раздел «Железо и его руды», стр. 348.



# ХРОМ И ЕГО РУДЫ

## I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Хром принадлежит к числу элементов, широко распространенных в природе.

Основными минералами хромовых руд являются *хромшпинелиды* с общей формулой  $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ . В практике разведочного и горного дела их называют просто *хромитами*. По внешнему виду все минералы хромитов очень похожи друг на друга.

По составу различают следующие минеральные виды: хромит  $FeCr_2O_4$  (встречается в метеоритах, очень редко в земной коре), магнохромит  $(Mg, Fe)Cr_2O_4$ , алюмохромит  $(Fe, Mg)(Cr, Al)_2O_4$  и хромпикотит  $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ . Хромшпинелиды содержат: 18—62%  $Cr_2O_3$ , 0—18%  $FeO$ , 6—16%  $MgO$ , 0—33%  $Al_2O_3$ , 2—30%  $Fe_2O_3$ . В виде примесей иногда присутствуют:  $TiO_2$  (до 2%),  $MnO$  (до 1%),  $ZnO$  (до нескольких процентов),  $NiO$ ,  $CoO$  (до десятых долей процента),  $V_2O_5$  (до 0,2%),  $CaO$  (сотые доли процента) [5].

Из хромсодержащих силикатов наиболее богаты хромом уваровит — хромгранат  $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$  и волконсконт  $(Cr, Fe, Al)_4[Si_4O_{16}] \cdot (OH)_8 \cdot 2H_2O$ .

Хромиты образуют самостоятельные залежи, а иногда сопутствуют железным рудам. Залежи хромовых руд всегда приурочены к основным породам — оливинам, меевикам.

## II. РАЗЛОЖЕНИЕ ХРОМОВЫХ РУД И ХРОМСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Хромиты трудно поддаются действию кислот. Они разлагаются только смесью хлорной и серной кислот и фосфорной кислотой. При нагревании в запаянной трубке при  $250^\circ$  они разлагаются также и серной кислотой (1 : 2). Хромиты могут быть переведены в растворимое состояние сплавлением с перекисью натрия, с содой и селитрой, с едкой щелочью и селитрой, с бурой, с пиросульфатом калия, а также спеканием со смесью соды и окиси магния.

Наиболее удобным методом разложения при анализе хромитов является сплавление с перекисью натрия и карбонатом калия-натрия; метод этот наиболее быстрый и не требует высокой температуры при сплавлении. Спекание со смесью соды и окиси магния

также полностью разлагает хромит, но требует более высокой температуры.

При обоих методах разложения хром полностью окисляется и отделяется от железа и других компонентов породы извлечением сплава или спека водой; раствор может быть быстро подготовлен для объемного определения хрома.

Достоинством сплавления с содой и селитрой является то, что оно проводится в платиновом тигле, благодаря чему в раствор не вводятся металлы, усложняющие анализ. Однако при объемном определении хрома приходится разрушать нитриты и нитраты. Кроме того, породы с высоким содержанием хромита сплавляются с большим трудом (нередко сплавление занимает несколько часов). Поэтому этот метод применяют в основном для определения хрома колориметрическим методом в силикатных породах с относительно невысоким содержанием его или для разложения основной навески при полных анализах, причем хром определяют из отдельной навески.

Для колориметрического определения хрома в рудах удобно применять сплавление с едкой щелочью и селитрой в железных тиглях или спекание с содой и окисью магния.

Кислотное разложение применяют при полных анализах хромшпинелидов и при определении закисного железа.

Сплавление с бурой и пиросульфатом калия применяется редко. В условиях этих сплавлений хром не окисляется и не отделяется от остальных компонентов, что осложняет дальнейший анализ.

## 1. СПЛАВЛЕНИЕ С ПЕРЕКИСЬЮ НАТРИЯ И КАРБОНАТОМ КАЛИЙ-НАТРИЯ

Сплавление с перекисью натрия является лучшим способом разложения хромовых руд. Сплавление ведется в серебряном, никелевом, железном или фарфоровом тигле. В полевых условиях, при массовых анализах, сплавление можно производить в стеклянных пробирках (15 × 1,5 см) при постоянном вращении их во избежание образования крупных фистул и потери сплава. Пробирка осторожно помещается в стакан с водой для выщелачивания.

Метод сплавления с перекисью натрия особенно удобен для определения отдельных компонентов хромовых руд: хрома, ванадия, железа, титана, алюминия и др. При определении хрома и ванадия наиболее мешающей примесью является медь, нередко содержащаяся в техническом препарате перекиси натрия; при выщелачивании сплава медь частично переходит в водную вытяжку. Медь можно удалить из щелочного раствора в виде основного карбоната пропусканьем тока углекислого газа и кипячением или же осадить сероводородом в кислой среде. При малом содержании меди (слабая окраска вытяжки) ее можно не удалять.

В числе других загрязнений технической перекиси натрия нужно указать на кремнезем, алюминий и кальций; последний

нередко встречается даже в образцах чистой (импортной) перекиси. Перекись натрия должна иметь желтый цвет — белая окраска указывает на ее частичное разложение. При употреблении частично разложившейся перекиси натрия необходимо нерастворимый остаток после водной вытяжки повторно сплавить, чтобы быть уверенным в полноте разложения породы.

При работе с перекисью натрия рекомендуется положить на лабораторный стол асбестовый лист, так как тигли часто проплавляются, особенно фарфоровые. Для предохранения тиглей от разрушающего действия перекиси натрия в лаборатории ВСЕГЕИ добавляют карбонат калия-натрия.

**Ход анализа.** Навеску тонкоизмельченной руды 0,5—2 г смешивают с 5-кратным количеством перекиси натрия и 0,5—1 г  $KNaCO_3$ , помещают смесь в тигель и сверху засыпают 1—2 г  $Na_2O_2$ . Дно тигля осторожно нагревают над слабым пламенем газовой горелки, пока щелочь не расплавится, после чего осторожным покачиванием тигля перемешивают сплав, чтобы жидкая масса захватила частицы, приставшие к стенкам. Нагревание продолжают, усиливая его до тех пор, пока содержимое тигля не приобретет вишнево-красный цвет и все несплавившиеся частицы не перейдут в раствор. Нагревание при этой температуре продолжают в течение 5—7 мин., время от времени помешивая сплав вращением тигля. Перегревания тигля следует избегать, так как это приводит к его разрушению.

Сплавление можно производить и в муфеле, предварительно подложив на дно его лист асбеста. Сплавление начинают в слабо нагретой части муфеля и, постепенно передвигая тигель глубже, заканчивают при темнокрасном калении.

По охлаждению тигля осторожно опускают его вместе с крышкой в стакан с холодной водой. стакан накрывают часовым стеклом и по окончании бурной реакции нагревают до полного разложения сплава, после чего извлекают тигель и крышку и обмывают их горячей водой.

Нерастворимый остаток отфильтровывают через асбестовый фильтр. При пользовании бумажным фильтром рекомендуется добавить к раствору перед фильтрованием карбонат аммония или пропустить ток углекислого газа для связывания избытка свободной щелочи. Осадок на фильтре промывают горячим разбавленным раствором соды.

Иногда водная вытяжка после фильтрования бывает окрашена коллоидными частицами окислов железа в желтоватый цвет, отличающийся от окраски хромата. При нагревании раствора железно выпадают в осадок и может быть отфильтровано.

## 2. СПЛАВЛЕНИЕ С СОДОЙ И СЕЛИТРОЙ

Этот метод применяют обычно для разложения хромсодержащих силикатов. Сплавление производят в платиновом тигле.

**Ход анализа.** Навеску тонкорастертого вещества (0,5—3 г) сплавляют с 5—6-кратным количеством смеси карбоната натрия и селитры (10 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 1 ч.  $\text{NaNO}_3$ ) до полного разложения. Следует избегать большого избытка нитрата и высокой температуры сплавления, так как расплавленная масса действует на платину. Сплав растворяют в воде, помещая его в небольшой стакан и осторожно раздавливая комки стеклянной палочкой. В присутствии хрома водная вытяжка окрашена в желтый цвет; зеленая окраска указывает на наличие марганца. Чтобы восстановить высшие окислы марганца и перевести весь марганец в нерастворимый остаток, к раствору до фильтрования прибавляют несколько капель спирта и нагревают до обесцвечивания вытяжки.

Нерастворимый остаток отфильтровывают через бумажный фильтр, предварительно промытый разбавленным раствором соды, и промывают несколько раз горячим раствором соды.

### 3. СПЛАВЛЕНИЕ С ЕДКОЙ ЩЕЛОЧЬЮ И СЕЛИТРОЙ

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ для разложения руд с небольшим содержанием хрома, определяемым методом колориметрии, можно применить сплавление с едкой щелочью и селитрой.

**Ход анализа.** Навеску тонкоизмельченной руды (0,2—1 г) помещают в железный тигель, смешивают с 1—3 ч. селитры, прибавляют 3—5 г едкой щелочи и нагревают на плитке (с открытой спиралью) для удаления воды. Едкая щелочь обезвоживается и расплавляется. Нагревание производят осторожно, постепенно повышая температуру, и выдерживают сплав в течение 5—10 мин. на сильном пламени горелки при частом покачивании тигля. Охлажденный тигель помещают в стакан с водой и нагревают. Когда сплав отстанет от стенок, тигель вынимают, хорошо ополаскивают и кипятят раствор в течение 15—20 мин.

Если после выщелачивания раствор окрашен в зеленый цвет соединениями марганца, следует перед кипячением прибавить к нему несколько капель спирта. Раствор фильтруют через бумажный фильтр, предварительно промытый раствором едкой щелочи. Остаток промывают разбавленным раствором соды или едкой щелочи. Рекомендуется щелочные растворы перед фильтрованием насытить углекислым газом или добавить карбонат аммония для связывания свободной щелочи.

Железные тигли необходимо проверить на отсутствие хрома сплавлением того же плавня.

### 4. СПЕКАНИЕ СО СМЕСЬЮ СОДЫ И ОКСИ МАГНИЯ

Разложение хромита может быть достигнуто спеканием со смесью 2 ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 1 ч.  $\text{MgO}$  при температуре 800—900°.

**Ход анализа.** Навеску тонкоизмельченного хромита смешивают с 6—8-кратным количеством смеси соды и окиси магния на часовом

стекле или глянцевитой бумаге, всыпают в фарфоровый тигель, на дно которого предварительно насыпают немного смеси, и сверху покрывают тонким слоем этой же смеси. Тигель помещают в муфель и спекают при температуре 800—900° в течение 2—3 час. По окончании спекания спек отстает от стенок и покрывающая его смесь окрашивается в желтый цвет. Спек охлаждают, всыпают в стакан и выщелачивают водой при кипячении, раздавливая твердые комки палочкой с пестикообразным утолщением. Нерастворимый остаток отфильтровывают; для полного извлечения хрома его смывают обратно в стакан, еще раз кипятят с водой и снова фильтруют.

Для контроля полноты разложения нерастворимый остаток растворяют в соляной или серной кислоте; при этом не должно оставаться темных частиц. Если они есть, остаток следует отфильтровать и повторить спекание. Нерастворимый остаток после водной вытяжки спека может быть использован для определения титана, железа и марганца.

### 5. СПЛАВЛЕНИЕ С ПИРОСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Разложение хромита сплавлением с пиросульфатом калия может быть выражено уравнением



Ход анализа. Навеску сплавляют в кварцевом, платиновом или фарфоровом тигле или чашке с 10-кратным количеством пиросульфата калия вначале при слабом нагревании, а затем постепенно увеличивая температуру до получения прозрачного сплава. Часть породы, разбрызгиваясь по стенкам тигля, обыкновенно оказывается несплавившейся. Это можно установить по окраске. Основная сплавившаяся часть при остывании становится светлозеленой, а находящаяся на стенках имеет серовато-коричневый оттенок. Под конец сплавления рекомендуется добавить пиросульфат, расплавить его и осторожным нажатием тигля смыть приставшие к стенкам частицы. По охлаждении сплав легко отделяется от стенок. Если на нижней поверхности сплава видны частицы неразложившегося вещества, его снова помещают в чашку или тигель, прибавляют 2—3 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выпаривают ее и повторяют сплавление.

Очень сильного нагревания необходимо избегать, так как в этом случае может произойти разложение сульфата хрома с образованием труднорастворимых основных солей. Сплав разлагают водой вначале на холоду, а потом при нагревании.

### 6. СПЛАВЛЕНИЕ С БУРОЙ

Хромит можно разложить сплавлением с бурой или смесью соды и буры. Разложение хромистого железняка происходит полностью, но удаление борной кислоты, необходимое в дальнейшем ходе анализа, делает этот метод очень длительным.

### 7. РАЗЛОЖЕНИЕ ХРОМИТА СМЕСЬЮ ХЛОРНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ

Навеску тонкоистертой породы (0,5 г) заливают смесью из 10 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5—10 мл  $\text{HClO}_3$  (уд. вес 1,67) и нагревают в небольшом открытом стаканчике на плитке или песчаной бане до вы-

деления паров хлорной кислоты. Затем накрывают стакан часовым стеклом и нагревают при 80—90° до полного разложения пробы. Если проба полностью не разлагается, охлаждают стакан, добавляют еще немного хлорной кислоты и снова нагревают.

### III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ХРОМА

Определение больших количеств хрома обычно выполняется объемными методами, основанными на восстановлении шестивалентного хрома. Наибольшее распространение имеет перманганатный метод.

Для разложения хромшпинелидов чаще всего применяют сплавление с перекисью натрия или спекание со смесью соды и окиси магния; хромовые силикаты можно сплавлять с содой. При всех этих методах разложения пробы одновременно достигается окисление хрома до шестивалентного.

При разложении пробы кислотами или сплавлением с пиросульфатом хром находится в трехвалентной форме. В этих случаях его окисляют персульфатом аммония в кислом растворе (стр. 388).

#### 1. ПЕРМАНГАНАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Метод основан на восстановлении шестивалентного хрома титрованным раствором соли закисного железа; избыток последнего оттитровывают раствором перманганата калия



**Подготовка раствора.** Руду разлагают сплавлением или спеканием. Сплав или спек выщелачивают водой, как описано на стр. 385. При рядовых анализах водную вытяжку не отфильтровывают, но при точной работе ее необходимо отфильтровать. Если проба разложена сплавлением с перекисью натрия, то щелочной раствор кипятят в течение 1/2—1 часа для разложения избытка перекиси, так как в кислом растворе образующаяся перекись водорода восстановит хромат. Разложение перекиси натрия ускоряется насыщением раствора углекислым газом.

Раствор нейтрализуют серной кислотой (1 : 2) при помешивании до перехода окраски из желтой в оранжевую (переход хромата в бихромат), затем добавляют еще 15—20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  той же концентрации. При значительном содержании хрома раствор разбавляют водой до 500 мл, так как в концентрированных растворах труднее уловить перемену окраски.

**Объемное определение хрома.** К раствору приливают из бюретки 0,2 н. раствор соли Мора до изменения окраски в изумрудно-зеленую (до полного исчезновения желтого оттенка раствора).

Избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором  $KMnO_4$  до изменения окраски в красно-фиолетовую или сине-фиолетовую в зависимости от содержания хрома.

Титрование хрома надо проводить сразу после подкисления, так как в кислом растворе хромовая кислота может при стоянии частично восстановиться за счет не вполне разрушенной перекиси водорода. Растворы, полученные после разложения спеканием, более устойчивы.

Вычисление результатов анализа. Для вычисления процентного содержания хрома необходимо установить соотношение между реагирующими объемами растворов соли Мора и перманганата калия. Для этого отмеривают из бюретки 10—15 мл раствора соли Мора в стакан емкостью 50—100 мл и оттитровывают его на холоду 0,1 н. раствором  $KMnO_4$  до появления слабо-розового окрашивания, устойчивого в течение 1—2 мин. Берут среднюю величину из 3—4 определений. Соотношение объемов реагирующих растворов вычисляют делением количества миллилитров раствора перманганата калия, пошедшего на титрование ( $V$ ), на взятое количество миллилитров раствора соли Мора ( $V_1$ )

$$K = \frac{V}{V_1}$$

Процентное содержание хрома вычисляют по формуле

$$\% Cr = \frac{(VK - V_1) T_{Cr} 100}{a}$$

где  $V$  — объем раствора соли Мора, прилитого для восстановления шести-валентного хрома, мл;

$V_1$  — объем раствора перманганата калия, пошедшего на титрование избытка соли Мора, мл;

$K$  — соотношение между реагирующими объемами растворов перманганата калия и соли Мора;

$T_{Cr}$  — титр раствора перманганата калия по хрому;

$a$  — навеска, г.

1 мл 0,1 н.  $KMnO_4$  отвечает 0,002533 г  $Cr_2O_3$ .

Вместо оттитровывания избытка соли закисного железа перманганатом калия возможно прямое титрование хромовой кислоты раствором закисного железа в присутствии фенилантрапиновой кислоты (стр. 362). От прибавления индикатора раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет; титруют до перехода окраски в зеленую.

Если надо определить хром в растворе, где он находится в трехвалентной форме, его можно окислить персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра. Раствор при окислении не должен содержать более 10 мл конц.  $H_2SO_4$  в 100 мл, так как при более высокой кислотности окисление не протекает количественно.

К сернокислому раствору приливают 10 мл 0,25% раствора  $AgNO_3$ , разбавляют водой до 300—400 мл и прибавляют 3—5 г  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Раствор кипятят в течение 20—30 мин., причем окраска из зеленой переходит в чисто желтую. Для контроля полноты окисления хрома к раствору перед нагреванием добавляют немного сульфата марганца. Марганец начинает окисляться до перманганата калия, когда окислен весь хром; таким образом, по-

явление розовой окраски свидетельствует о полноте окисления хрома.

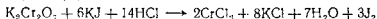
#### Реактивы

1. *Соль Мора* 80 г соли Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 1 л воды, содержащей 50—60 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ввиду неустойчивости раствора соотношение объемов соли Мора и перманганата калия проверяют в день определения.

2. *Перманганат калия* — 0,1 н. раствор.

#### 2. ИОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Хромат-ион восстанавливают иод-ионом (KJ или NaJ в солянокислом растворе)



Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия.

Подготовка раствора такая же, как и при перманганатном методе. Фильтрат переводят в коническую колбу емкостью 800 мл. Прибавляют 15—30 мл конц. HCl и 1—2 г KJ или NaJ, накрывают часовым стеклом, через 1—2 мин. разбавляют водой до 500—600 мл и титруют раствором тиосульфата до зеленой окраски, сохраняющей еще желтый оттенок; после этого прибавляют 5 мл крахмала и титруют до перехода синей окраски в зеленую.

Этот метод не имеет такого широкого применения, как перманганатный, потому что определению мешают железо, медь, мышьяк, ванадий и молибден, выделяющие иод в подкисленных растворах иодида калия, а также вследствие дороговизны иодида калия.

### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ХРОМИТАХ

#### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА

Определение производится из отдельной навески. Хромиты разлагают серной кислотой в запаянной трубке или смесью фосфорной и серной кислот.

#### Разложение серной кислотой в запаянной трубке

Метод разработан для хромистых железняков в лаборатории ВСЕГЕИ Л. Э. Шарловым. Разложение хромита производится серной кислотой (1:2) при 250°.

Аппаратура для разложения хромита под давлением / показана на рисунке.

Для разложения берется трубка из обыкновенного стекла диаметром около 25 мм с толщиной стенок 2—2,5 мм, запаянная с одного конца. На расстоянии 20—25 см от конца трубки делается перетяжка диаметром 3—4 мм для облегчения запаивания.

Для взятия навески применяется особая стеклянная пробирка 2 с припаянной боковой трубкой, предложенная сотрудником ВСЕГЕИ М. Н. Воробьевым. В эту пробирку всыпают около 0,5 г тонкоизмельченной руды. На степень



измельчения следует обратить особое внимание, так как она влияет на скорость разложения пробы. Пробирку с навеской взвешивают. Затем пробусыпают в трубку 3, как показано на рисунке. Пустую навесочную пробирку снова взвешивают. Разность двух взвешиваний дает величину навески.

Очень важно, чтобы крупинки пробы не попали на то место, где будет заплаваться трубка. С этой целью при всыпании пробы пользуются специальной предохранительной трубкой большего диаметра, нежели трубка, припаянная сбоку к пробирке. Затем через воронку с тонким оттянутым концом 4 наливают около половины трубки разбавленной серной кислоты (1:2).<sup>1</sup> Конiec воронки лучше вставить в трубку большего диаметра, чтобы капли кислоты не попали на стенки в месте заплавания. После этого воронку вынимают. Из трубки вытесняют воздух током углекислого газа и заплавляют ее в месте пережатки. Раствор с навеской сильно встряхивают.

Запаянную трубку (или несколько трубок) помещают в автоклав, до половины наполненный водой, завинчивают крышку и нагревают до 250°. Разложение заканчивается обычно за 5—6 час.

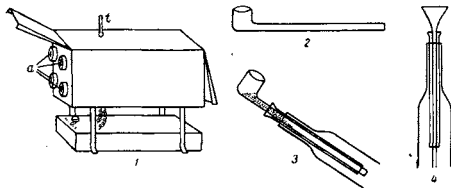


Рис. 1. Аппаратура для разложения хромита под давлением.

После этого автоклав охлаждают, открывают крышку и вынимают трубку. Если проба полностью не разложилась, энергично встряхивают трубку, чтобы осадок отстал от стенок, и нагревают еще 2—3 часа.

Разложение можно производить также в электрической трубчатой печи типа гечей Кариуса. Такую печь на четыре трубки можно сконструировать следующим образом.

Четыре жестяные трубки длиной 40 см и диаметром 4—5 см, обмотанные по асбестовой изоляции никромовой проволокой, монтируют в ящике из толстого крошечного железа так, чтобы получился закрытый со всех сторон прямо-

<sup>1</sup> Применяемая для разложения серная кислота (1:2) осторожно обрабатывается раствором перманганата калия до очень бледной розовой окраски. Кислоту сохраняют в плотно закрытой склянке.

угольный ящик (рис. 1, I), в котором эти трубки образуют четыре сквозных канала, параллельных его длинным сторонам.

Для лучшей тепловой изоляции ящик окружают кожухом, промежутки между трубками и кожухом заполняют волокнистым асбестом. К кожуху прикрепляют на шарнирах две откидывающиеся вверх дверцы, закрывающие входы и выходы каналов. В каналы вставляют отрезки водопроводных трубок. Эти трубки должны легко выниматься из каналов и быть длиннее их. Трубки закрывают пробками, скатанными из тонкого асбестового картона. Через кожух и внутренний ящик проходит соединяющая их короткая трубка; через эту трубку в пространство между каналами вставляют термометр на 300°.

Поднимать температуру при разложении выше 250° не следует, так как при этом начинается частичное окисление железа.

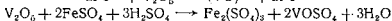
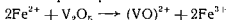
После разложения всей пробы трубку вскрывают. Содержимое ее переливают в стакан или коническую колбу, обмывают трубку и отломанный конец холодной водой, разбавляют раствор холодной прокипяченной водой до 200—300 мл и титруют 0,1 н. раствором  $KMnO_4$  до появления красно-фиолетовой или сине-фиолетовой окраски (в зависимости от содержания хрома).

1 мл 0,1 н.  $KMnO_4$  отвечает 0,007185 г FeO.

#### Определение закисного железа по А. В. Шенну [6]

Хромит растворяют в смеси фосфорной и серной кислот, содержащей определенное количество устойчивого окислителя. Не вошедший в реакцию избыток окислителя оттитровывают восстановителем.

В качестве окислителя применяют пятиокись ванадия, избыток которой оттитровывают раствором соли закисного железа



Образующийся в результате реакции ион  $VO^{2+}$  в серноокислых растворах очень устойчив.

Ход анализа. В коническую колбу емкостью 250 мл помещают 10 мл конц.  $H_2SO_4$ , 15 мл  $H_3PO_4$  (уд. вес 1,7) и 0,007—0,008 г  $V_2O_5$  (точную навеску). Когда пятиокись ванадия частично растворится и смесь окрасится в желтый цвет, всыпают навеску хромита (0,25 г), помещают колбу на плитку с открытой спиралью и нагревают до 360—380°. Обычно через 2—3 мин. начинается обильное выделение водяных паров, которое постепенно замедляется. Через 8—9 мин. после начала нагревания начинается выделение паров серной кислоты. Одновременно начинается растворение хромита, продолжающееся в течение 6—10 мин. В это время следует осторожным вращением колбочки приводить жидкость в движение для ускорения растворения и предотвращения прилипания твердых частиц ко дну.

По окончании растворения хромита содержимое колбы охлаждают и разбавляют 100 мл холодной воды. При разбавлении раствор разогревается, что вынуждает вновь его охлаждать. Затем

прибавляют 5 капель дифениламинсульфоната натрия, отчего раствор окрашивается в яркосиний цвет, и титруют 0,035 н. раствором соли Мора до исчезновения синей окраски. Одновременно проводят холостой опыт в тех же условиях и с теми же количествами пятиокси ванадия и кислот.

Вместо дифениламинсульфоната в качестве индикатора можно применять фенилантраниловую кислоту и вести титрование до исчезновения красной окраски.

Процентное содержание закиси железа вычисляют по формуле

$$\% \text{ FeO} = \frac{(V - V_1) T_{\text{FeO}} 100}{a}$$

где  $V$  — объем раствора соли Мора, пошедшего на холостой опыт, мл;

$V_1$  — объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование, мл;

$T_{\text{FeO}}$  — титр раствора соли Мора, выраженный в г FeO;

$a$  — навеска, г.

0,05 н. раствор соли Мора готовят растворением 19,61 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 1 л 2 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; титр раствора устанавливают по раствору бихромата или перманганата калия.

1 мл 0,05 н. раствора соли Мора отвечает 0,003593 г FeO.

Для получения точных и воспроизводимых результатов необходимо соблюдать следующие условия:

1) продолжительность разложения, температура и количество кислот должны быть строго идентичны для пробы и холостого опыта, так как пятиокись ванадия в указанных условиях не вполне устойчива;

2) очень важным фактором является температура, — при 300° разложение не всегда доходит до конца; перегрев, нередко сопровождающийся выпадением осадка, приводит к порче анализа;

3) для устранения прилипания навески ко дну колбы можно всыпать в нее мелкие осколки стекла;

4) конец титрования (исчезновение синей или красной окраски) достаточно четкий, но наступает внезапно; поэтому начинающим аналитикам рекомендуется отливать часть раствора (20—25 мл) и добавлять его, когда основной раствор оттитрован, а после этого дотитровывать осторожно, добавляя по 1—2 капли и сильно взбалтывая.

Как показывает практика, строгое соблюдение постоянства условий затруднительно. Кроме того, из-за неудовлетворительного качества кислот величина поправки на холостой опыт нередко слишком велика, что снижает точность анализа. Получения воспроизводимых результатов можно добиться, если смесь для разложения предварительно обработать перманганатом калия следующим образом [1].

100 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (уд. вес 1,7) смешивают с 200 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1 г  $\text{V}_2\text{O}_5$ , полученной прокаливанием ванадата аммония. Смесь нагревают до растворения пятиокси ванадия и добавляют по каплям

концентрированный раствор перманганата калия до появления бледнорозовой окраски, после чего нагревают смесь в течение 30 мин. при слабом выделении паров серной кислоты.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА

Для определения общего содержания железа можно использовать нерастворимый остаток после спекания с содой и окисью магния или после сплавления с перекисью натрия (если сплавление проводилось не в железных тиглях). Можно также использовать раствор после определения закисного железа разложением в запаянной трубке. В последнем случае необходимо перед восстановлением железа удалить выпариванием большую часть кислоты, так как кислотность раствора слишком высока.

Для восстановления железа можно применить хлористое олово металлический висмут или сероводород. Все эти методы описаны в разделе «Железо и его руды».

## V. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ ХРОМИТА

Определения кремневой кислоты, двуокиси титана, валового содержания железа, окисей алюминия, кальция и магния могут быть выполнены из одной навески. Закисное железо, марганец, никель, кобальт, цинк, ванадий, фосфор обычно определяют из отдельных навесок.

### 1. АНАЛИЗ ХРОМИТА МЕТОДОМ СПЛАВЛЕНИЯ С ПЕРЕКИСЬЮ НАТРИЯ

Метод сплавления с перекисью натрия удобен для полного анализа своей быстротой и возможностью прямого определения алюминия, переходящего в водную вытяжку.

Прямое определение алюминия особенно важно, когда содержание его незначительно при наличии большого количества железа. Однако метод сплавления имеет свои недостатки. Главным недостатком этого метода является необходимость пользования серебряным или никелевым тиглем, что влечет за собой введение в анализ посторонних металлов, требующих дальнейшего удаления. Кроме того, не всегда имеется в распоряжении чистая перекись натрия.

Обычно перекись натрия проверяется на содержание кремневой кислоты, алюминия и кальция. При незначительном содержании их можно пользоваться определенным количеством перекиси натрия, вводя в анализ соответствующие поправки. При наличии в реактиве окиси кальция его нельзя употреблять для определения кальция, так как содержание окиси кальция в хромите обычно очень незначительно и поправка может превышать содержание кальция в пробе. В этих случаях навеску для определения кальция разлагают мокрым путем.

### Определение кремнезема

При анализе методом сплавления определение кремнезема можно производить из отдельной навески или, если материала мало, из общей навески, так как при двукратном сплавлении кремневая кислота и окись алюминия полностью переходят в водную вытяжку и осаждаются аммиаком совместно. Взвешиванием прокаленного осадка до и после обработки смесью плавиковой и серной кислот легко устанавливается содержание кремнезема и окиси алюминия. Для полного осаждения кремнезема аммиаком необходимо, чтобы содержание окиси алюминия превышало содержание кремнезема не менее чем в 3 раза.

**Определение кремнезема из отдельной навески.** Навеску хромита 0,5—1,0 г сплавляют в никелевом или железном тигле с перекисью натрия и карбонатом натрия (калия). Сплав растворяют в воде; отфильтровывают нерастворимый остаток, озоляют его и повторяют сплавление и выщелачивание сплава водой. Соединенные водные вытяжки подкисляют соляной кислотой и выделяют кремневую кислоту двукратным выпариванием с соляной кислотой. Отфильтрованный осадок прокаливают до постоянного веса в платиновом тигле и проверяют на чистоту выпариванием с плавиковой и серной кислотами.

Необходимо следить, чтобы в осадке кремневой кислоты не осталось темных частиц неразложившегося хромита; в этом случае осадок необходимо сплавить с содой и селитрой и снова выделить кремневую кислоту, как было указано выше. Одновременно необходимо вести холостую пробу.

**Определение кремнезема из общей навески.** Определения алюминия, кремнезема, железа, титана, кальция и магния при разложении пробы сплавлением с перекисью натрия могут быть произведены из одной навески.

Навеску хромита 0,5—0,7 г сплавляют с перекисью натрия и небольшим количеством карбоната калия (натрия) в серебряном или никелевом тигле. Сплав выщелачивают водой. Если раствор окрашен в зеленый цвет соединениями марганца, прибавляют несколько капель спирта и нагревают до обесцвечивания раствора. Затем нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают слабым раствором соды, озоляют и снова сплавляют, как описано выше. Оба фильтрата соединяют.

Отфильтрованный от водной вытяжки нерастворимый остаток используют для определения железа, титана, кальция и магния.

### Определение алюминия и кремнезема

К соединенному фильтрату прибавляют 35% раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и кипятят, продолжая прибавлять его небольшими порциями, пока не свяжется вся щелочь и не перестанет появляться запах аммиака

при прибавлении новых порций нитрата аммония. Изменение окраски раствора в более темную оранжевую (переход хромата в бихромат) также служит признаком конца осаждения.

Гидроокись алюминия выпадает в виде легкофильтрующегося осадка; его отфильтровывают, промывают 2% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и растворяют в разбавленной азотной кислоте. Раствор кипятят, прибавив 0,5—1,0 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , чтобы окислить хром, увлеченный гидратом окиси алюминия, и осаждают аммиаком, прибавляя последний до слабого запаха. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , помещают в платиновый тигель и прокаливают на сильном пламени до постоянного веса. Осадок проверяют на чистоту.

Если содержание алюминия невелико, осадок обрабатывают в тигле несколькими каплями серной кислоты (1:2), 1—2 мл плавиковой кислоты и выпаривают досуха. Тигель с остатком прокаливают до постоянного веса и взвешивают чистую окись алюминия.

При высоком содержании алюминия обработка осадка смесью плавиковой и серной кислот не рекомендуется, так как дальнейшее прокаливание до окиси алюминия затруднительно. В этом случае осадок окиси алюминия сплавляют с пиросульфатом калия, сплав растворяют в разбавленной серной кислоте, охлаждают и разбавляют водой. Выделившийся осадок кремневой кислоты отфильтровывают, промывают горячей водой, прокаливают, взвешивают и обрабатывают смесью серной и плавиковой кислот для удаления кремнезема. Найденный вес кремнезема вычитают из первоначального веса окиси алюминия и получают чистый вес окиси алюминия.

При высоком содержании титана часть его может перейти в водную вытяжку и выпасть в осадок вместе с алюминием. В таких случаях раствор после сплавления с пиросульфатом калия следует проверить на титан, прибавив перекись водорода. Если появится желтая окраска, следует определить содержание титана колориметрическим путем и вычесть эту величину из веса окиси алюминия. Ванадий переходит в водную вытяжку вместе с алюминием; необходимо учесть его содержание и внести соответствующую поправку.

Причинами преувеличенных результатов для окиси алюминия являются:

1) загрязнение осадка окиси алюминия кремневой кислотой, титаном, ванадием; внесение соответствующих поправок исправляет результат определений;

2) недостаточная температура прокаливания;

3) отсутствие холостого опыта на применяемые реактивы.

Пониженные результаты получаются:

1) при неполном выделении алюминия из раствора нитратом аммония;

2) за счет чрезмерного избытка аммиака при пересаживании гидрата окиси алюминия.

### Определение титана и железа

Если проба сплавлена в серебряном тигле, нерастворимый остаток от водной вытяжки растворяют в разбавленной серной кислоте и серебро удаляют сероводородом. Можно нерастворимый остаток обработать соляной кислотой и удалить серебро в виде хлорида серебра, но первый вариант удобнее. Осадок сульфида серебра отфильтровывают и промывают на фильтре сероводородной водой. Фильтрат кипятят для удаления сероводорода и окисляют железо, прибавляя несколько капель азотной кислоты или перекиси водорода. Если же сплавление велось в никелевом тигле, остаток от водной вытяжки растворяют в соляной кислоте.

Полученный тем или иным путем раствор обрабатывают аммиаком. Осадок гидроокисей титана и железа переосаждают, растворяют в серной кислоте (1:2) и определяют валовое содержание железа восстановлением сероводородом и титрованием перманганатом калия. После этого добавляют несколько капель 3%  $H_2O_2$ , измеряют объем раствора и определяют титан колориметрическим методом.

При восстановлении железа хлористым оловом или висмутом титан определяют раньше чем железо.

### Определение кальция

При сплавлении в серебряных тиглях в фильтрате после осаждения титана и железа можно сразу определить окись кальция. При сплавлении в никелевом тигле необходимо предварительно удалить никель осаждением сульфидом аммония. Если фильтрат от осадка сульфида никеля окрашен в желтый или буроватый цвет его подкисляют уксусной кислотой и кипятят для выделения оставшегося в растворе коллоидного сульфида никеля. После отделения осадка сульфида никеля фильтрат подкисляют соляной кислотой и кипятят для удаления сероводорода. Если при этом выделилась сера, ее отфильтровывают, а затем осаждают кальций (стр. 92).

### Определение магния

В фильтрате от оксалата кальция осаждают магний в виде фосфата магния-аммония (стр. 94). Так как содержание магния в хромитах велико, необходимо переосаждение осадка.

## 2. АНАЛИЗ ХРОМИТА МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ КИСЛОТАМИ

Разложение пробы хлорной и серной кислотами имеет большое преимущество перед методом сплавления с перекисью натрия. Работа ведется в стеклянной посуде, что дает возможность выполнения массовых анализов. При этом в раствор не вводятся посторонние

металлы, благодаря чему сокращается время анализа и количество реактивов. Предложенное Н. В. Лазаревым [3] изменение этого метода, заключающееся в удалении хрома в виде хлористого хромита, значительно упрощает анализ хромита, приближая его к обычному силикатному анализу. Н. В. Лазарев на целом ряде опытов установил, что железо, при удалении хрома в виде хлористого хромита, количественно остается в растворе.

### Определение кремнезема и удаление хрома

0,5 г тонкоизмельченного хромита помещают в стакан емкостью 200—250 мл и обрабатывают 5 мл конц.  $H_2SO_4$  и 10 мл  $HClO_4$  (уд. вес 1,54). Нет смысла пользоваться разбавленной серной кислотой, так как разложение начинается только после появления паров хлорной кислоты.

Стакан покрывают часовым стеклом и нагревают на электрической плитке или песчаной бане до обильного выделения паров хлорной кислоты. Иногда к концу растворения пробы начинают выделяться кристаллы хромового ангидрида, которые, обволакивая неразложившиеся частицы, задерживают растворение. В этом случае полезно охладить раствор, прибавить 2—3 мл воды и снова выпарить до паров хлорной кислоты. Обычно после такой обработки хромит разлагается нацело. При растворении необходимо следить, чтобы хлорная кислота полностью не улетучивалась, так как в отсутствие последней шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного; в этих условиях хром не может быть удален в виде хлористого хромита.

После окончания разложения пробы удаляют хром. Для этого в нагретый до выделения паров хлорной кислоты раствор вводят небольшими порциями (0,15—0,2 г) хлорид натрия в количестве 2,5 г. Этого вполне достаточно для удаления всего или почти всего хрома.<sup>1</sup>

Прибавление хлорида натрия необходимо производить небольшими порциями, потому что одновременно с образованием хлористого хромита протекает реакция восстановления соляной кислотой шестивалентного хрома до трехвалентного. Восстановление хрома ясно заметно по изменению окраски раствора из оранжевой в зеленую после каждого прибавления хлорида натрия. Новую порцию хлорида натрия можно вводить только после того, как восстановившийся хром снова окислится хлорной кислотой до шестивалентного.

После отгонки всего хрома (отсутствие красных паров хлористого

<sup>1</sup> Незначительные количества хрома (0,0003—0,0013 г  $Cr_2O_3$  при первоначальном количестве 0,3—0,25 г) частично осаждаются вместе с полуторными окислами, частично оказываются в фильтрате, где определяют кальций и магний. Хром, осажденный с полуторными окислами, учитывается в дальнейшем ходе анализа, а хром, прошедший в фильтрат, не может оказать влияния на точность определения кальция и магния.



хромилла после прибавления к раствору хлорида натрия) охлаждают раствор, прибавляют 50—70 мл воды и добавляют немного хлорной кислоты, чтобы перевести оставшийся хром в шестивалентный. Затем нагревают до растворения солей и отфильтровывают кремнезем, промывая его на фильтре горячей водой, подкисленной серной кислотой.

При точных анализах хромита и значительном содержании в нем кремнезема фильтрат необходимо выпарить еще раз до появления паров хлорной кислоты, так как при однократном выпаривании в фильтрате остается около 1% (от общего ее содержания) кремневой кислоты. Затем раствор опять разбавляют до 50—70 мл водой, фильтруют, промывают 0,5%  $H_2SO_4$  и определяют двуокись кремния. Остаток после обработки серной и плавиковой кислотами сплавляют с содой и селитрой или с пиросульфатом калия и присоединяют к основному раствору, где определяют общее содержание железа, алюминия, титана, кальция и магния.

Кроме перечисленных компонентов, хромиты могут содержать небольшие количества никеля, кобальта и марганца, которые при осаждении аммиаком суммы полуторных окислов частично осаждаются вместе с ними и искажают результаты для окиси алюминия. Поэтому при точных анализах сумму полуторных окислов лучше осаждают пиридином. Для массовых анализов применение пиридина затруднительно вследствие его неприятного запаха. Для рядовых анализов осаждение суммы полуторных окислов аммиаком вполне приемлемо.

### Определение суммы полуторных окислов осаждением аммиаком

Фильтрат после отделения кремневой кислоты нагревают и обрабатывают небольшим избытком аммиака. Полученный осадок отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте, кипятят с несколькими кристаллами персульфата аммония и снова осаждают аммиаком. Осадок фильтруют, прокалывают и взвешивают сумму окислов  $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2 + Mn_2O_3$ .

Затем осадок растворяют в серной кислоте (1:1), выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Полученный остаток разбавляют водой и нагревают до растворения солей. Выделившуюся добавочную кремневую кислоту отфильтровывают, прокалывают и проверяют на чистоту. Полученный вес кремневой кислоты вычитают из веса суммы полуторных окислов.

В фильтрате определяют двуокись титана колориметрическим методом.

Далее разрушают прибавленную перекись водорода и определяют железо восстановлением металлическим висмутом, сероводородом или хлористым оловом, как описано в разделе «Железо в его руды».

Марганец обычно определяют из отдельной навески и содержание его вычитают из веса суммы полоторных окислов. Если материала для анализа недостаточно, марганец определяют из суммы полоторных окислов колориметрическим методом. Для этого после определения двуокиси титана разрушают перекись водорода кипячением и поступают так, как описано в разделе «Марганец и его руды».

Алюминий определяют по разности. Если руда содержит ванадий, он осаждается вместе с полоторными окислами; в этом случае содержание ванадия вычитается из веса суммы полоторных окислов.

#### Определение суммы полоторных окислов осаждением пиридином

При осаждении пиридином марганец, никель и кобальт количественно переходят в фильтрат вместе с кальцием и магнием; поэтому при точных анализах лучше осаждать полоторные окислы пиридином.

Однако наличие значительных количеств сульфат-иона в растворе мешает осаждению полоторных окислов пиридином. Поэтому рекомендуется после выделения кремневой кислоты осаждать сумму полоторных окислов из нагретого подкисленного (5—10 мл конц. HCl) раствора аммиаком в присутствии метилового красного. Полученный осадок отфильтровывают и промывают 2—3 раза 1% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , содержащим несколько капель аммиака. После этого осадок вместе с фильтром помещают обратно в стакан, растворяют в 5 мл конц. HCl. Раствор разбавляют водой до 200—250 мл, а фильтр разрывают на куски. Затем нейтрализуют раствор аммиаком до слабого помутнения, прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты и нагревают до кипения. Прибавив 2—3 капли метилового красного, при постоянном помешивании добавляют по каплям 20% раствор пиридина до перехода окраски индикатора в желтый цвет, после чего дают некоторый избыток пиридина (10—15 мл).

Смесь нагревают до кипения и переносят на кипящую водяную баню для полной коагуляции осадка. Полученный осадок отфильтровывают и промывают на фильтре горячим 1% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (с добавкой нескольких капель пиридина) до исчезновения понов хлора в промывных водах (проба с нитратом серебра). Промывные воды и основной фильтрат объединяют, выпаривают до объема 250—300 мл и определяют кальций и магний.

В осадке полоторных окислов определяют железо, двуокись титана, ванадий и хром. Для этого прокаленный и взвешенный осадок сплавляют с содой и выщелачивают водой. Хром и ванадий переходят в раствор, а железо и титан остаются в нерастворимом остатке; последний отфильтровывают и промывают 1% раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Хром и ванадий определяют в щелочной вытяжке колориметриче-

ским методом (стр. 138). Выделенное из осадка железо определяют объемным методом, а двуокись титана — колориметрическим.

Определение кальция и магния производят в фильтрате после отделения полуторных окислов обычными методами.

Марганец определяют из отдельной навески. Навеску хромита 0,5 г разлагают смесью серной и хлорной кислот, отгоняют хром в виде хлористого хромилла и определяют марганец колориметрическим методом (стр. 398). Марганец можно определять также из нерастворимого остатка от водной вытяжки после сплавления с перекисью натрия или спекания с содой и окисью магния.

Определение пятиокиси ванадия производят из водной вытяжки после сплавления хромита со щелочью или из осадка полуторных окислов, полученного после разложения пробы мокрым путем (стр. 787).

Фосфорную кислоту определяют из водной вытяжки сплава. Раствор подкисляют азотной кислотой, аммиаком осаждают фосфат вместе с алюминием, растворяют осадок в азотной кислоте и определяют фосфат колориметрическим или весовым методом (см. разделы «Силикаты» и «Железо и его руды»). Найденную величину пятиокиси фосфора вычитают из веса суммы полуторных окислов.

Никель и кобальт присутствуют в хромитах в незначительных количествах, — поэтому для их определения необходимо брать навеску 1—2 г. Навеску сплавляют с перекисью натрия. Никель и кобальт определяют из нерастворимого остатка от водной вытяжки, для чего остаток растворяют в соляной кислоте и поступают, как описано в разделах «Никель и его руды» и «Кобальт и его руды». Никель и кобальт можно определить также из навески, разложенной мокрым путем, с последующим удалением хрома.

Цинк определяют из водной вытяжки после сплавления с перекисью натрия.

Определение конституционной воды — см. стр. 39, определение двуокиси углерода — стр. 124.

Определение потери при прокаливании дает колеблющиеся результаты, так как закисное железо хромшпиннелидов частично окисляется при прокаливании. Для получения более точных результатов необходимо в остатке после прокаливании определить закисное железо. Разность между общим содержанием закисного железа и содержанием закиси железа в остатке после прокаливании даст закись железа, окислившуюся при прокаливании до окиси. Отсюда определяют количество избыточного кислорода и вычисляют поправку, которую следует прибавить к найденной величине потери при прокаливании. Для точных анализов рекомендуется прямое определение воды и двуокиси углерода.

Для определения щелочных металлов навеску 0,5—1,0 г разлагают смесью серной и хлорной кислот в кварцевой или фарфоровой чашке. Нерастворимый остаток обрабатывают смесью плавиковой и серной кислот; полученный раствор присоединяют к основному

фильтрату. Дальнейший ход анализа указан на стр. 105. После отделения полуторных окислов и щелочноземельных металлов аммиаком и карбонатом аммония хром частично остается в растворе, окрашивая его в зеленый цвет. Необходимо до перевода щелочных металлов в хлориды восстановить хром солянокислым гидразином и удалить его обработкой аммиаком при нагревании.

## VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ХРОМА В СИЛИКАТАХ И РУДАХ

При малом содержании хрома его определяют колориметрическими методами. Если содержание хрома лежит в пределах 0,01—1,0%, для колориметрического определения используется окраска хромат-иона. При меньшем содержании предпочтителен дифенилкарбазидный метод.

### I. ХРОМАТНЫЙ МЕТОД

Обычно определение хрома производится в щелочном растворе после сплавления со щелочами (или содой с селитрой) и извлечения сплава водой. Определению мешают только вещества, образующие окрашенные растворы. При обычном анализе число этих веществ в водной вытяжке сплава очень ограничено. Марганец, придающий раствору зеленую окраску, удаляется добавлением 1—2 мл спирта и нагреванием. Медь иногда частично переходит в вытяжку, сообщая ей бледносинюю окраску; в этом случае медь осаждают пропусканьем тока углекислого газа. Железо в коллоидной форме переходит иногда в вытяжку, окрашивая ее в желтоватый цвет. При нагревании раствора железо выпадает в осадок и может быть отфильтровано.

Определение можно проводить и в кислом растворе, окисляя хром персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра как катализатора. Интенсивность окраски несколько выше, чем в щелочной среде. Этот метод используется при полных анализах, например для проверки на содержание хрома различных осадков; однако при этом должны отсутствовать вещества, дающие окрашенные растворы в данных условиях (железо, церий и др.).

**Ход анализа.** Силикаты сплавляют с содой и селитрой, руды — с едкой щелочью и селитрой или с перекисью натрия в железных или фарфоровых тиглях. Сплав выщелачивают водой, водную вытяжку отфильтровывают и измеряют ее объем. Окраску раствора сравнивают с окраской стандартного раствора в колориметре или измеряют при помощи фотоколориметра; в последнем случае применяют фиолетовый светофильтр.

Чувствительность метода — 0,05 мг Cr в объеме 50 мл [2]. Метод прост по выполнению, так как в раствор не вводятся посторонние вещества и он может быть использован для дальнейшего анализа.

### Приготовление стандартного раствора

Растворяют 0,1278 г  $K_2CrO_4$  или 0,0968 г  $K_2Cr_2O_7$  в 1 л дистиллированной воды, подщелоченной содой. В 100 мл раствора содержится 0,005 г  $Cr_2O_3$ .

## 2. ДИФЕНИЛКАРБАЗИДНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА [2, 28]

Этот метод основан на окислении дифенилкарбазида шестивалентным хромом в кислой среде. В результате реакции получается растворимое соединение, окрашивающее раствор в красно-фиолетовый цвет. Метод гораздо чувствительнее хроматного и обладает тем преимуществом, что образующуюся окраску нельзя принять за окраску какого-либо другого вещества. Наиболее подходящей средой для реакции хрома с дифенилкарбазидом является 0,2 н.  $H_2SO_4$ ; в этих условиях максимальная интенсивность окраски раствора достигается за несколько секунд, в то время как при низкой кислотности это происходит более медленно. При кислотности среды, значительно превышающей 0,2 нормальности, окраска менее устойчива.

Определению мешают молибден, дающий красно-фиолетовую окраску, а также ванадий и железо, образующие желтые и желто-бурые соединения. Влияние железа можно устранить подготовкой пробы методом сплавления со щелочью. В присутствии ванадия и молибдена для определения хрома приходится применять хроматный метод.

**Ход анализа.** Сплавление пробы, выщелачивание и фильтрование ведутся так же, как при анализе хроматным методом. Щелочной фильтрат нейтрализуют серной кислотой и добавляют такой избыток кислоты, чтобы концентрация ее составляла 0,2 н. (на нейтрализацию 1 г  $Na_2CO_3$  идет 3,2 мл 6 н. кислоты). Раствор осторожно встряхивают, добавляют 1—2 мл 0,25% раствора дифенилкарбазида, разбавляют до 25—50 мл и перемешивают. В отсутствие хрома раствор, окрашенный в красный цвет, обесцвечивается, а в присутствии хрома становится пурпурным. Полученную окраску сравнивают с окраской стандартного раствора в колориметре Дюбоска или пользуются фотоколориметром, применяя зеленый светофильтр, имеющий максимум пропускания при 540 мμ. Чувствительность метода — 0,5 γ хрома в 50 мл раствора.

### Реактивы

1. *Дифенилкарбазид* — 0,25%, спиртовый или водно-ацетоновый раствор (1:1). Раствор следует готовить непосредственно перед определением, так как при стоянии он становится коричневым.

2. *Серная кислота* 6 н., не содержащая восстанавливающих веществ. К горячему раствору кислоты добавляют перманганат калия до устойчивой бледно-розовой окраски.

Поведение хрома в ходе обычного силикатного анализа — см. раздел «Силикаты».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Балюк С. Т., Миракьян В. М. Зав. лаб., № 8, 1004 (1949)
  2. Книпович Ю. Н. Химический анализ хромшпинелидов. В сб «Хромиты СССР». Изд. АН СССР, 1938.
  3. Лазарев Н. В. Зав. лаб., IX, 52 (1940).
  4. Сырокомский В. С. Методы анализа железных и марганцевых руд. Metallurgizdat, 1950.
  5. Финкельштейн Д. Н., Петропавловская И. Б. Ускоренное колориметрическое определение малых количеств хрома в рудах. Картотека Геотехсо, № 28—83, 1952.
  6. Шейн А. В. Зав. лаб., VI, 1199 (1937).
-

# НИКЕЛЬ И ЕГО РУДЫ

## I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К числу первичных минералов, содержащих никель, относятся: 1) *сульфиды* — миллерит  $\text{NiS}$ , пентландит  $(\text{Ni, Fe, Cu})\text{S}$ , обычно сопровождаемые другими сульфидами и, в частности, являющиеся спутниками пирротина  $(\text{Fe, S}_n)$ ; 2) *арсениды и сульфидарсениды* — никелевый колчедан или никелин  $\text{NiAs}_2$ , никелевый блеск  $\text{NiAsS}$  и ряд других; 3) *силикаты*, в которых никель принадлежит к основным компонентам или изоморфно заменяет магний; из богатых никелем силикатов назовем гарнерит  $(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и редвиксит  $3(\text{Ni, Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Небольшие количества никеля часто встречаются в змеевиках, оливинах и других основных силикатах.

Вторичные руды никеля представлены продуктами окисления сульфидов и арсенидов — например, никелевый цвет  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — или осадочными породами, обогащенными адсорбированным никелем. Бурые железняки, генетически связанные с основными силикатами, нередко содержат повышенные количества никеля.

## II. РАЗЛОЖЕНИЕ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ РУД И ПОРОД

Окисленные руды и многие никельсодержащие силикаты полностью разлагаются соляной кислотой. Неразлагаемые соляной кислотой силикаты обрабатывают плавиковой и серной кислотами или сплавляют с 5-кратным количеством безводной соды в платиновом тигле с последующим выделением кремневой кислоты (стр. 77).

Сульфидные руды полностью разлагаются азотной кислотой или царской водкой. При анализе мышьяковистых или сульфидных руд навеску лучше предварительно осторожно прокалить, для удаления большей части мышьяка и серы, и растворять прокаленный остаток.

Руды, не разлагаемые кислотами (например, содержащие хромит), сплавляют с едкой щелочью и перекисью натрия или с едкой щелочью и селитрой.

### III. ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ

#### 1. ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ

Метод выделения никеля диметилглиоксимом принадлежит к наиболее точным и пригоден для определения малых и больших количеств никеля. Метод этот имеет то преимущество, что при выделении никеля почти не требуется предварительного отделения других элементов. Осаждение никеля может быть проведено в слабоаммиачной, нейтральной или слабнокислой (уксуснокислой) среде; присутствие виннокислых солей не мешает осаждению.

Осадок глиоксима никеля нерастворим в разбавленном растворе аммиака, в растворах аммонийных солей, в избытке реактива и в слабых растворах уксусной кислоты, но растворим в разбавленных растворах минеральных кислот, в растворах цианидов и в спиртовых растворах, содержащих более 40—50% спирта по объему.

Вместе с никелем количественно осаждается палладий как в слабнокислых, так и в слабоаммиачных растворах. Платина осаждается частично (в меру ее восстановления до двувалентной). Золото в спиртовом растворе восстанавливается диметилглиоксимом до металла. Железо, алюминий и другие металлы аммиачной группы удерживают в растворе добавлением виннокислых или лимоннокислых солей. При высоком содержании железа (железные руды), марганца (марганцовые руды) или алюминия эти металлы частично увлекаются осадком диметилглиоксима никеля. Осадки образуются не яркокрасные, а буроватые (за счет осаждения железа или марганца) или белесоватые (алюминий). В этих случаях необходимо переосаждение никеля.

Двувалентное железо не образует осадков с диметилглиоксимом, но окрашивает раствор в красный цвет. При стоянии или нагревании растворов, содержащих диметилглиоксим, винная кислота (если она введена) частично восстанавливает окисное железо; поэтому такие растворы окрашиваются в красный цвет.

Небольшие количества меди, мышьяка и сурьмы, а также большие количества молибдена и ванадия не мешают определению никеля. Большие количества кобальта, меди и цинка замедляют осаждение никеля, образуя растворимые комплексные соединения с диметилглиоксимом и таким образом связывая его избыток; поэтому следует применять больший избыток осадителя и после осаждения никеля диметилглиоксимом оставлять растворы стоять до следующего дня.

#### 2. ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ЕДКИМИ ЩЕЛОЧАМИ

Одним из групповых методов выделения никеля совместно с кобальтом и железом является осаждение раствором едкой щелочи, свободной от аммиака и солей аммония. Наиболее лучший результат получается, если испытуемый раствор предварительно нейтрализовать едким натром, нагреть, а затем медленно вли-



вать при помешивании в избыток горячего раствора щелочи. Если раствор содержит хром, то его окисляют персульфатом в кислом растворе перед нейтрализацией. В присутствии урана для разделения применяют смесь перекиси натрия и соды. Таким образом достигается полное отделение никеля (кобальта, железа) от больших количеств алюминия, хрома, урана, фосфора, лантана и цинка.

### 3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (КОБАЛЬТА)

Электролитический метод применяется главным образом тогда, когда в анализируемом образце содержится много никели и трудно отделить его осаждением диметилглиоксимом или когда необходимо выделить никель совместно с кобальтом; метод этот требует предварительного отделения ряда элементов, которые также восстанавливаются на катоде. Электролиз является точным методом и по простоте превосходит все прежде употреблявшиеся методы для очень больших количеств никеля (сплавы и др.); для руд с малым содержанием никеля он менее удобен и очень громоздок для массовых анализов минерального сырья. Выделение никеля электролизом описано ниже (стр. 412).

Выделение в виде сульфидов описано в разделе «Кобальт и его руды»

## IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

Никель обычно определяют из отдельной навески или из aliquотной части раствора (см., например, определение никеля, кобальта и железа из одной навески на стр. 432). В общем ходе анализа никель выделяют диметилглиоксимом, а малые количества (сотые и тысячные доли процента) определяют из отдельной навески колориметрическим методом. При очень малом содержании никеля (тысячные доли процента и ниже) хорошие результаты дает предварительное экстрагирование комплекса никеля органическими растворителями.

Для определения никеля при содержании его, не превышающем 5%, лучшим методом по скорости выполнения и точности является колориметрический. Весовое определение с осаждением никеля диметилглиоксимом применяется при более высоких его содержаниях и в ходе полного анализа. Мало распространены в практике анализа минерального сырья электролитический и объемные методы (цианидный и диметилглиоксимовый).

### 1. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Колориметрическое определение никеля основано на образовании окрашенного комплексного соединения диметилглиоксима никеля в щелочной среде в присутствии окислителей [1]. Наиболее удобным окислителем является персульфат аммония.

Колориметрическое определение является быстрым, точным и легко воспроизводимым методом. Применение этого метода наиболее целесообразно при массовых анализах минерального сырья с содержанием никеля от 0,001 до 5%; в последнем случае точность определения от  $\pm 1$  до  $\pm 3\%$  от содержания никеля в пробе.

Определению никеля мешают большие количества меди; по опыту лаборатории ВСЕГЕИ сотые доли процента меди несколько усиливают окраску, а большие количества — искажают ее, сообщая раствору коричневатый тон.

Большие количества хрома, кобальта и других ионов, имеющих собственную окраску, мешают определению никеля. Мешают также большие количества марганца, кальция и магния, не образующие комплексных соединений с винной кислотой и выпадающие в осадок. Малые количества хрома, кобальта, молибдена и большие количества железа и алюминия определению не мешают.

#### Ход анализа в отсутствие мешающих элементов

Как указывалось выше, навеска может быть переведена в раствор обработкой кислотами (разлагаемые силикаты, сульфиды), сплавлением (неразлагаемые силикаты) или действием смеси плавиковой и серной кислот. Сульфидные руды разлагают царской водкой после предварительного прокаливания навески.

Если при разложении применяется азотная кислота, то для ее удаления раствор выпаривают досуха, сухой остаток смачивают соляной кислотой и выпаривают; обработку соляной кислотой и выпаривание повторяют. Затем смачивают несколькими миллилитрами соляной кислоты (1:1), подогревают, разбавляют горячей водой до 20—30 мл, кипятят для растворения основных солей и отфильтровывают нерастворимый остаток.

Полученный тем или иным путем раствор переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. При содержании никеля до 1% берут аликвотную часть раствора (5—10 мл) в трубку для колориметрирования, прибавляют при взбалтывании 5 мл 20% раствора сегнетовой соли или винной кислоты и 5 мл 5% раствора КОН или NaOH (в случае применения винной кислоты, а не ее соли, количество едкой щелочи соответственно увеличивают). Затем приливают 5 мл 5% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и вновь перемешивают; далее добавляют при перемешивании 5 мл 1% раствора диметилглиоксима в 5% раствор КОН или NaOH. Спустя 3—5 мин. разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Окрашенный раствор по истечении 10—15 мин. переносят в кювету фотометра и измеряют интенсивность окраски, пользуясь зеленым или синим светофильтром, или сравнивают со шкалой эталонных растворов. Приготовление шкалы описано ниже (стр. 410).

#### Ход анализа в присутствии мешающих элементов

Определение никеля в присутствии хрома, ванадия, молибдена и элементов сероводородной группы. В присутствии больших количеств хрома, ванадия и молибдена навеску 0,5—1 г сплавляют в железном тигле с едкой щелочью и перекисью натрия, а при отсутствии

последней — с едкой щелочью и селитрой. Сплав выпелачивают водой; в водной вытяжке можно определить хром.

Осадок с фильтра смывают струей воды обратно в стакан, фильтр сжигают и золу присоединяют к основному осадку, который растворяют в соляной кислоте, а раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают концентрированной соляной кислотой, прибавляют горячей воды и фильтруют. В фильтрате осаждают металлы сероводородной группы. Фильтрат от осадка сульфидов кипятят для удаления сероводорода и окисляют железом азотной кислотой или перекисью водорода. Кипячением разрушают избыток перекиси и либо выделяют никель диметилглиоксимом в присутствии винной или лимонной кислоты, либо осаждают сульфидом аммония никель вместе с железом.

Если никель выделяют диметилглиоксимом, то осадок смывают струей воды обратно в стакан, фильтр сжигают и золу присоединяют к основному осадку. Осадок растворяют в соляной кислоте, раствор кипятят до полного разрушения диметилглиоксима и выпаривают до сиропа. Затем разбавляют горячей водой, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл, отбирают аликвотную часть раствора и проводят колориметрирование.

**Определение никеля в известняках и доломитах.** Навеску 5—10 г растворяют в соляной кислоте (1 : 1), разбавляют водой и кипятят для удаления двуокиси углерода. Охлажденный раствор нейтрализуют аммиаком; если содержание железа в образце невелико, к анализируемому раствору добавляют 1—2 капли 5—10% раствора  $FeCl_3$  и осаждают никель совместно с железом сульфидом аммония. Осадок отфильтровывают и после высушивания сжигают фильтр. Затем растворяют золу в соляной кислоте, удаляют избыток кислоты выпариванием, а полученный остаток растворяют в горячей воде и определяют никель колориметрическим методом.

**Определение никеля в марганцевых рудах.** Навеску руды 1—5 г растворяют в азотной кислоте (1 : 1) с несколькими каплями перекиси водорода. Раствор упаривают до небольшого объема, добавляют двойной объем азотной кислоты и бортолетовой солью выделяют марганец при нагревании.<sup>1</sup> Затем разбавляют раствор водой и после отстаивания отфильтровывают осадок гидратированной двуокиси марганца; осадок промывают водой, подкисленной азотной кислотой. В фильтрате колориметрически определяют никель, если есть уверенность в полноте отделения марганца.

Если выделение марганца не вполне количественно, в фильтрате осаждают никель диметилглиоксимом в уксуснокислом растворе. Осадок диметилглиоксима никеля помещают в фарфоровый тигель, смачивают азотной кислотой для разрушения диметилглиоксима и сжигают. Остаток после сжигания растворяют в соляной кислоте,

<sup>1</sup> Можно также выделить марганец персульфатом из слабокислого раствора.

выпаривают избыток кислоты, разбавляют водой и определяют никель колориметрическим методом.

**Определение малых количеств никеля с предварительным экстрагированием его.** При малом содержании никеля (тысячные доли процента и ниже) влияние сопутствующих макрокомпонентов нередко делает невозможным непосредственное определение его методом колориметрирования. Лучшим методом выделения никеля является извлечение его комплексного соединения из водного раствора органическими растворителями, в частности хлороформом.

После переведения навески в раствор никель экстрагируется хлороформом в виде комплексного соединения с диметилглиоксимом из слабоаммиачной среды, содержащей виннокислую соль. Растворимость диметилглиоксима никеля в хлороформе при комнатной температуре составляет около 0,05 мг Ni в 1 мл. Этим способом никель можно отделить от трехвалентного железа, алюминия, кобальта и др. Большие количества марганца мешают полному извлечению никеля, вероятно, вследствие окисления его. Комплексное соединение трехвалентного никеля с диметилглиоксимом хлороформом не извлекается. Мешающее действие марганца можно устранить, восстанавливая его солянокислым гидроксиламином. Однако при высоком содержании марганца лучше выделять его, как описано выше.

Из органического слоя никель реэкстрагируют разбавленной соляной кислотой и колориметрируют визуальным или фотоколориметрическим способом.

Определение выполняется следующим образом. Навеску силиката 0,5—2 г разлагают плавиковой и серной кислотами (условия разложения — см. стр. 77) и выпаривают до удаления большей части серной кислоты. После охлаждения к остатку приливают 10—15 мл разбавленной соляной кислоты и растворяют соли при кипячении.

При анализе руды навеску сначала обрабатывают соляной кислотой или царской водкой, удаляют азотную кислоту выпариванием с соляной, отфильтровывают нерастворимый остаток; последний озоляют и разлагают плавиковой и серной кислотами, как описано выше. Солянокислые растворы соединяют.

Полученный тем или иным путем раствор переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 5 мл 20% раствора виннокислого натрия (или сегнетовой соли), нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумаге, добавляют еще несколько капель аммиака, а затем 2—3 мл 1% спиртового раствора диметилглиоксима. Встряхивая полученный раствор с 3—4 мл хлороформа в течение 1—2 мин., экстрагируют диметилглиоксим никеля. При значительном содержании никеля раствор окрашивается в желтый цвет.

Экстракцию повторяют 2—3 раза, сливая каждую порцию хлороформа во вторую делительную воронку, где промывают хлороформенные экстракты раствором аммиака (1 : 50). При всех операциях необходимо тщательно отделять хлороформ от капелек раствора.

Для рекстракции никеля хлороформенный экстракт 2 раза энергично взбалтывают с 0,5 н.  $\text{HCl}$ ; солянокислый раствор переводят в мерный цилиндр емкостью 50 мл и колориметрируют как обычно. При очень малых количествах никеля (порядка 1—5  $\mu$ ) максимум интенсивности окраски достигается через длительный промежуток времени.

#### Приготовление стандартного раствора

Для приготовления стандартного раствора 0,1 г металлического никеля растворяют в соляной кислоте (1:1) и разбавляют водой до 1 л. Такой раствор содержит в 1 мл 0,0001 г  $\text{Ni}$ . Титр раствора проверяют весовым методом, выделяя никель диметилглиоксимом.

Стандартный раствор может быть приготовлен также растворением 0,405 г  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл  $\text{HCl}$  (1:1) с последующим разбавлением водой до 1 л.

#### Приготовление шкалы эталонных растворов

В колориметрические трубки из бесцветного стекла емкостью 50 мл отмеряют от 0,2 до 3 мл стандартного раствора соли никеля с интервалом 0,2 мл. Затем в эти трубки прибавляют те же количества реактивов и в том же порядке, что и в трубки с испытуемыми растворами. Максимум интенсивности окраски достигается в течение 10—15 мин. Окраска очень устойчива: в запаянных трубках окрашенные растворы сохраняются в течение двух месяцев. Изменение температуры не влияет ни на устойчивость, ни на интенсивность окраски никелевого комплекса.

## 2. ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ ПО МЕТОДУ ЧУГАЕВА-БРУНКА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЕСОВЫМ ОПРЕДЕЛЕНИЕМ

Весовой метод определения никеля основан на выделении его диметилглиоксимом из нейтральной, слабоаммиачной или слабоуксусной среды в виде красного кристаллического осадка диметилглиоксима никеля.

При осаждении никеля железо и алюминий удерживаются в растворе прибавлением винной или лимонной кислоты, образующей с ними растворимые комплексные соединения. При высоком содержании кальция лучше применять лимонную кислоту, так как виннокислый кальций мало растворим.

О влиянии сопутствующих элементов — см. стр. 405.

Для осаждения никеля обычно применяют 1% спиртовый или 0,5% водный раствор диметилглиоксима. В присутствии больших количеств кобальта, марганца и магния или при высоком содержании никеля лучше осаждать более концентрированным раствором ввиду растворяющего действия спирта на осадок никеля. При осаждении водным раствором лучше применять подогретый раствор осадителя, так как растворимость диметилглиоксима увеличивается с повышением температуры; при осаждении холодным раствором иногда выделяются белые игольчатые кристаллы диметилглиоксима.

Осадок диметилглиоксима никеля отфильтровывают через тигель с пористым дном, высушивают и взвешивают.

**Ход анализа.** В случае содержания органических веществ или большого количества сульфидов, особенно мышьяка, навеску руды 0,5—2 г осторожно прокалывают и разлагают ее 15—20 мл конц. HCl при нагревании под часовым стеклом. Затем прибавляют 5—10 мл конц. HNO<sub>3</sub>, кипятят минут десять, снимают часовое стекло и упаривают раствор досуха. После выпаривания смачивают остаток 5—10 мл HCl, через 5 мин. разбавляют 20—30 мл горячей воды, кипятят, фильтруют и промывают нерастворимый остаток горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Обычно при рядовых анализах руд содержанием никеля в остатке можно пренебречь. Если же руда представляет силикат, плохо разлагаемый кислотами, то нерастворимый остаток озоляют в платиновом тигле и сплавляют с 5-кратным количеством соды. Слав растворяют в соляной кислоте и выделяют кремниевую кислоту (стр. 81), а фильтрат присоединяют к основному раствору. Нерастворимый остаток можно также разложить в платиновой чашке плавиковой и серной кислотами (с удалением большей части серной кислоты) и присоединить полученный раствор к основному.

Если в пробе присутствуют элементы сероводородной группы, их выделяют из объединенных растворов сероводородом в кислой среде. Затем фильтрат кипятят для удаления сероводорода, окисляют железо и кобальт перекисью водорода или бромной водой и кипячением разрушают окислитель. В том случае, если окислитель не будет удален, диметилглиоксим никеля частично или полностью останется в растворе и окрасит его в винно-красный цвет (стр. 406).

Раствор разбавляют водой до 200—300 мл, прибавляют, смотря по количеству металлов аммиачной группы, 20—30 мл 10% раствора винной кислоты или сегнетовой соли<sup>1</sup> (чтобы удержать в растворе железо и алюминий) и аммиака до слабощелочной реакции. Раствор должен оставаться совершенно прозрачным; если выпадет осадок или раствор помутнеет, — это значит, что прибавлено недостаточное количество винной кислоты. В этом случае осадок или муть растворяют в соляной кислоте, добавляют еще винной кислоты и вновь делают раствор слабоаммиачным. Раствор подкисляют несколькими каплями соляной кислоты, нагревают почти до кипения и по каплям прибавляют 1% спиртовый раствор диметилглиоксима (по 6—8 мл спиртового раствора или по 12—15 мл водного раствора на каждую 0,01 г Ni); затем прибавляют по каплям при помешивании аммиак до отчетливого запаха. При этом выпадает красный кристаллический осадок комплексной соли диметилглиоксима никеля. Следует избегать большого избытка аммиака, так как осадок частично растворяется в нем.

Если никель осаждают в присутствии больших количеств магния,

<sup>1</sup> При высоком содержании кальция следует применять лимоннокислые соли.

марганца и кобальта, осаждение лучше производить из слабоуксуснокислых растворов с добавкой 2—3 г  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . При малом содержании никеля осадок образуется не сразу. При больших количествах кобальта, цинка и меди выпадение никеля замедляется — поэтому для полного осаждения смесь оставляют до следующего дня. При рядовых анализах проб, не содержащих значительных количеств кобальта, цинка и меди, осадок отфильтровывают после 20—30-минутного отстаивания и охлаждения и промывают холодной водой.

При значительном содержании железа и алюминия осадок диметилглиоксима никеля следует растворить в соляной кислоте, прибавить немного диметилглиоксима и пересадить аммиаком из горячего раствора, добавив при этом лишь немного винной кислоты. Осадок отфильтровывают через фарфоровый или стеклянный тигель с пористым дном № 3 или 4, промывают холодной водой и высушивают в сушильном шкафу при 110—120° до постоянного веса. Далее взвешивают осадок диметилглиоксима никеля.

Переводный множитель на Ni — 0,2031, на NiO — 0,2586.

Осадок диметилглиоксима никеля можно собрать на взвешенный бумажный фильтр или в тигель Гуча с кружком фильтровальной бумаги. В обоих случаях фильтр должен быть предварительно просушен в течение 2—3 час. при 110—120°.

Осадок можно взвесить в виде закиси никеля. Для этого его фильтруют через обыкновенный беззольный фильтр и промывают холодной водой. Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, смачивают фильтр несколькими каплями азотной кислоты для разрушения диметилглиоксима, осторожно озоляют, прокалывают и взвешивают в виде закиси никеля. Однако лучше избегать прокалывания осадков и определять никель высушиванием диметилглиоксима никеля.

### 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ (СОВМЕСТНО С КОБАЛЬТОМ) ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Электролиз проводится в аммиачной среде; при этом электролит не должен содержать солей азотной, азотистой и соляной кислот.

Непосредственное выделение никеля (кобальта) электролизом возможно лишь в том случае, если аммиачный электролит не содержит металлов, осаждающихся совместно с никелем. При небольшом количестве железа, алюминия и марганца электролиз можно проводить в присутствии гидроксидов этих металлов. Однако случаи незначительного содержания примесей, в особенности железа, в никелевых рудах относительно редки — поэтому обычно приходится перед осаждением никеля (кобальта) отделить сопутствующие элементы.

**Ход анализа.** Навеску разлагают кислотами, как обычно, и раствор переводят в сернокислый. После отделения нерастворимого остатка раствор обрабатывают серонодородом. В фильтрате от осадка сульфидов отделяют железо и алюминий гидродитическим путем (стр. 420).

При значительных количествах алюминия он осаждается не полностью вследствие растворения гидроксидов в уксусной кислоте. Но в данном случае это не имеет большого значения, так как электролиз можно вести и в присутствии небольших количеств гидроксидов.

Фильтрат выпаривают до небольшого объема, прибавляют 5—7 г сульфата аммония для повышения электропроводности и избыток аммиака (примерно 25—30 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  уд. веса 0,91). При малых количествах никеля достаточен объем раствора 100 мл, при больших количествах — 250 мл.

Электролиз никеля может быть произведен без перемешивания и с перемешиванием электролита.

При неподвижном электролите пробу оставляют на ночь. При дневной работе для сокращения времени силу тока увеличивают в 2—3 раза, достигая таким образом осаждения в течение 2—3 час. до 0,5 г Ni при 1—2 а.

Подогревание электролита до 50° несколько ускоряет электролиз; но при этом происходит испарение аммиака, — поэтому подогревать раствор не рекомендуется.

Если вести электролиз с перемешиванием электролита, то при соблюдении указанных концентраций и силе тока 3—5 а в течение часа можно осадить 0,5 г Ni.

Если в электролите присутствует кобальт, он осаждается вместе с никелем.

Электрод с осадком металлов никеля и кобальта, не прерывая тока, вынимают из электролита и опускают в стакан с водой, затем выключают ток, ополаскивают катод спиртом, высушивают на воздухе и взвешивают сумму никеля и кобальта.

Осадок металлов, полученных на катоде, растворяют в азотной кислоте (уд. вес 1,4) и выпаривают с соляной кислотой досуха. При растворении можно судить о приблизительном содержании кобальта по цвету раствора: если кобальта много, то раствор в концентрированной соляной кислоте окрашен в сине-зеленый цвет.

Из полученного солянокислого раствора никель следует выделить, так как непосредственному колориметрическому определению его мешает окраска кобальта. Далее никель можно определить весовым или колориметрическим методом, а кобальт — по разности.

Если осадок металлов, выделенный электролизом, состоит главным образом из никеля, то определяют кобальт весовым или колориметрическим методом, а содержание никеля вычисляют по разности.

## V. СХЕМЫ ПОЛНОГО АНАЛИЗА НИКЕЛЕВЫХ (КОБАЛЬТОВЫХ) МИНЕРАЛОВ И ПОРОД, СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ

### 1. ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ В ХОДЕ АНАЛИЗА

Обычно никель определяют из отдельной навески или аликвотной части раствора. При анализе горных пород, содержащих малые количества никеля, в общем ходе анализа почти весь никель пройдет незамеченным, если все осадки пересаживать дважды. В осадке от аммиака никель отсутствует, в оксалате кальция удерживаются следы его. Небольшое количество никеля осаждается в осадке фосфатов вместе с магнием, основное количество остается в фильтрате от магния.

Если содержание никеля в анализируемом образце невелико, то лучше всего выделить его 1% раствором диметилглиоксима или сульфидом аммония после осаждения суммы полуторных окислов.

Если содержание никеля в анализируемом образце высоко, то железо, алюминий и титан осаждают в виде основных уксуснокислых солей или отделяют пиридином; в последнем случае никель выделяют в виде сульфида из растворов, содержащих соли пиридина, перед осаждением кальция.



## 2. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ

При анализе никелевых минералов никель (кобальт) и ряд других металлов обычно определяют из одной навески, а остальные определяют произвольно из отдельных навесок. Но в тех случаях, когда в распоряжении аналитика имеется очень небольшая проба для анализа (0,3—0,5 г), приходится комбинировать определения таким образом, чтобы из одной навески произвести наибольшее число определений. Так, например, определив гигроскопическую воду, эту же навеску далее используют для прямого определения воды или потери при прокаливании. Если минерал содержит карбонаты, двуокись углерода определяют одновременно с химически связанной водой; затем ту же навеску используют в общем ходе анализа.

**Ход анализа.** Навеску 0,2—0,3 г вносят в лодочку и определяют гигроскопическую воду высушиванием в термостате при 105° до постоянного веса. Лодочку взвешивают в пробирке с притертой пробкой. Затем лодочку с навеской помещают в кварцевую трубку (стр. 11) и определяют химически связанную воду и двуокись углерода.

Далее содержимое лодочки переносят в фарфоровую чашку, растворяют в соляной кислоте, упаривают раствор до получения влажной массы солей, прибавляют 2—3 мл раствора желатинны и выделяют кремниевую кислоту (стр. 83). Осадок прокалывают, взвешивают, обрабатывают плавиковой кислотой с несколькими каплями серной, упаривают досуха, прокалывают и взвешивают остаток до убыли в весе вычисляют процентное содержание кремнезема. Остаток в тигле после удаления кремневой кислоты сплавляют или растворяют и присоединяют к основному раствору.

В растворе осаждают сероводородом сульфиды тяжелых металлов, фильтруют и промывают. Осадок может служить для определения меди. Мышьяк и сурьму определяют из отдельной навески. Фильтрат после отделения сульфидов кипятят для удаления сероводорода, окисляют железо перекисью водорода или азотной кислотой и кипячением удаляют перекись водорода. Осаждают сумму гидроокисей аммиаком; осадок растворяют в соляной кислоте и возгоряют отделение суммы полугорючих окислов гидродольно уксуснокислых солей или проводят отделение их перидином (стр. 120). Осадок прокалывают и взвешивают; в этом осадке определяют железо.

К фильтрату прибавляют раствор солей иридия и сероводородом осаждают никель и кобальт в виде кристаллических сульфидов (стр. 122). В фильтрате после удаления сероводорода кипячением определяют кальций и магний обычными методами. Осадок кристаллических сульфидов никеля и кобальта растворяют в соляной и азотной кислотах, упаривают досуха, сухой остаток смачивают соляной кислотой и по цвету раствора судят ориентировочно о коли-

чество кобальта. Если его много, то из аликвотной части раствора осаждают кобальт  $\alpha$ -нитропро-2-нафтолом, пересаждают, осторожно сжигают, восстанавливают водородом в тигле Розе и взвешивают в виде металла. Если кобальта немного, то лучше выделить его нитритом калия и взвесить в виде кобальтнитрита калия. В том случае, когда содержание кобальта очень мало, выделенный нитритом осадок следует растворить в соляной кислоте и колориметрически определить кобальт.

В другой аликвотной части раствора выделяют никель диметилглиоксимом и определяют его весовым или колориметрическим методом (в зависимости от содержания никеля). Из оставшегося материала определяют серу, мышьяк и сурьму. Навеску осторожно разлагают азотной кислотой с хлоратом калия (стр. 180) и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и вновь выпаривают досуха. Затем растворяют сухой остаток в соляной кислоте, разбавляют горячей водой и отфильтровывают нерастворимый остаток. В подогретом до кипения фильтрате осаждают серную кислоту горячим раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровывают, промывают, прокалывают и взвешивают.

Для определения мышьяка и сурьмы навеску обрабатывают азотной и соляной кислотами, затем выпаривают с серной кислотой до появления ее паров. Разбавляют водой, отфильтровывают нерастворимый остаток, к фильтрату добавляют двойной объем концентрированной соляной кислоты и насыщают раствор сероводородом. Осадок сульфиды мышьяка отфильтровывают, промывают, растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор с серной кислотой до появления ее паров и определяют мышьяк объемным методом.

Фильтрат сильно разбавляют водой и сероводородом осаждают сульфид сурьмы. Отфильтровывают осадок, промывают и помещают вместе с фильтром в раствор серной кислоты, нагревают до полного просветления раствора, охлаждают, разбавляют водой, прибавляют соляную кислоту и титруют сурьму броматом или перманганатом калия (стр. 515).

Анализ мышьяково-никелевых минералов — см. анализ кобальто-мышьяковых минералов (стр. 133).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бабко А. К. Ж. *анал. хим.*, III, 284 (1948).
2. Бакланова К. А. *Методы ускоренного анализа железных, никелевых и марганцевых руд*. Гостеоиздат, 1951.
3. Звенигородская В. М. *Методы определения кобальта и марганца*. Гостеоиздат, 1946.
4. Лурье Ю. Ю., Галль Э. М. *Зав. лаб.*, VIII, 353 (1939).
5. Мадюга Д. П. Ж. *анал. хим.*, I, 176 (1946).
6. Мадюга Д. П. Ж. *анал. хим.*, II, 323 (1947).
7. Сочеванов В. Г. *Бюллетень ВИМС*, № 7, I (1948).
8. Фалеев П. В. *Зав. лаб.*, VIII, 381 (1939).
9. Шербakov В. Г., Холчева Т. С. *Зав. лаб.*, IX, 827 (1910).
10. Щербов Д. П. *Зав. лаб.*, № 12, 1939 (1949).

## КОБАЛЬТ И ЕГО РУДЫ

### I. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кобальт редко встречается в природе в значительных скоплениях; он является постоянным спутником никеля и почти всегда содержится в никелевых минералах подобно тому, как никель — в кобальтовых. Для собственно кобальтовых минералов особенно характерна связь с мышьяком: *кобальтовый блеск*  $\text{CoAsS}$ , *шмальтин*  $\text{CoAs}_2$ , *эритрин* (кобальтовый цвет)  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Кобальт является частой примесью марганцовых руд. *Асболан*  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  содержит до 15% Co.

### II. РАЗЛОЖЕНИЕ КОБАЛЬТОВЫХ РУД

Сульфидные руды разлагают азотной и соляной кислотами или осторожно обжигают для удаления большей части серы и мышьяка, а затем растворяют в соляной кислоте или царской водке. При обработке руд царской водкой или соляной кислотой в нерастворимом остатке, по опыту лаборатории ВСЕГЕИ, кобальт остается в количествах, не превышающих тысячных долей процента. Силикаты обрабатывают плавиковой и серной кислотами. Руды, не разлагаемые кислотами, например хромиты, сплавляют в железных тиглях или стеклянных пробирках либо с щелочами и перекисью натрия, либо с щелочами и селитрой.

### III. ОБЗОР МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Очень чувствительной качественной реакцией на кобальт является окраска образующегося хлорида. При прибавлении нескольких капель концентрированной соляной кислоты к остатку после разложения руды получается характерное синее или зеленое окрашивание раствора, исчезающее при разбавлении. Если количество кобальта значительно, то при разбавлении синяя окраска переходит в розовую.

Другой чувствительной качественной реакцией на кобальт является реакция образования роданидного комплекса. Последний в среде ацетона или эфира имеет интенсивное синее окрашивание.

Образование окрашенных роданидов железа и меди предупредается прибавлением хлорида олова. По интенсивности окраски роданидного комплекса кобальта можно ориентировочно судить о его содержании в руде и в соответствии с этим наметить ход анализа.

Количественно кобальт может быть определен колориметрическим и объемным методами без отделения от сопутствующих элементов.

Из колориметрических методов определения кобальта мы приводим роданидный и фотоколориметрический, основанный на образовании комплексного соединения с нитрозо-Р-солью. Колориметрические методы применяются при содержании кобальта до 1%. Предварительное выделение кобальта требуется только при очень высоком содержании сопутствующих элементов и при анализах повышенной точности (арбитражных).

Объемный потенциометрический метод — титрование раствором  $K_3[Fe(CN)_6]$  — дает хорошие результаты при содержании кобальта не ниже десятых долей процента (0,3—0,5%). Мышьяк, окисленный до пятивалентного, определению не мешает.

Лучшим методом выделения кобальта из растворов является нитритный метод, видоизмененный П. В. Фалеевым [8]. Метод основан на осаждении кобальта нитритом калия из уксуснокислого раствора в виде желтого кристаллического осадка состава  $2K_2[Co(NO_2)_6] \cdot 3H_2O$ ; при осаждении в присутствии натриевых солей калий частично замещается натрием. Этим методом тысячные доли процента кобальта могут быть отделены от десятков процентов меди, никеля, железа и др. Осаждению кобальта мешает мышьяк; алюминий при высоком содержании замедляет выделение кобальта. Определение кобальта, выделенного в виде нитрита, может быть выполнено весовым или колориметрическим методом (в зависимости от его содержания). Выделение кобальта в виде нитрита рекомендуется для арбитражных анализов [4].

Кроме нитритного метода, кобальт может быть выделен осаждением  $\alpha$ -нитрозо-8-нафтолом. Совместно с никелем кобальт выделяют сульфидом аммония и электролитическим путем в виде металла.

Все эти методы требуют предварительного отделения металлов сероводородной группы и полного или частичного отделения элементов группы полуторных окислов; таким образом, подготовка растворов в этих случаях примерно одинакова. Перечисленные методы выделения имеют применение в основном при полных анализах и единичных определениях кобальта.

Весовым путем кобальт может быть определен в виде кобальтнитрита калия  $K_3[Co(NO_2)_6]$ , закись-окиси  $Co_2O_3$ , сульфата  $CoSO_4$  и в виде металла. Подробнее об этих методах см. ниже (стр. 424).

## IV. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

### 1. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА НИТРИТНЫМ МЕТОДОМ [8]

Осаждение кобальта нитритом калия производят из растворов, содержащих 8—10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при большом избытке осадителя.

Если концентрация уксусной кислоты недостаточна, при стоянии растворов начинается гидролиз солей железа, раствор делается вязким, пенится и поднимается вверх. В этих случаях следует подкислить раствор соляной кислотой, после растворения коллоидного осадка нейтрализовать избыток кислоты и повторить осаждение при более высокой концентрации уксусной кислоты. Чтобы не вводить больших количеств солей щелочных металлов, в лаборатории ВСЕГЕИ вместо нейтрализации избытка соляной кислоты большую часть ее удаляют выпариванием и переводят раствор в уксуснокислый добавлением избытка ацетата калия.

**Ход анализа.** Навеску руды 0,3—2 г растворяют в азотной и соляной кислотах с последующим двукратным выпариванием с соляной кислотой до полного удаления азотной. В том случае если руда является мышьяковистой или сульфидной, навеску предварительно осторожно прокалывают для удаления большей части мышьяка и серы, а затем обрабатывают при нагревании 10—15 мл  $\text{HCl}$ , содержащей соль гидразила (0,3—0,5 г), для удаления остатков мышьяка.

Раствор упаривают до сиропообразной консистенции, разбавляют горячей водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его. К раствору, занимающему объем 25—35 мл, добавляют ацетат калия, затем уксусную кислоту до концентрации 8—10% и равный объем 50% раствора нитрита калия,<sup>1</sup> нейтрализованного уксусной кислотой. Оставляют раствор на 24 часа, время от времени помешивая его, после чего отфильтровывают осадок через фильтр малого диаметра и промывают 2—3 раза водой, содержащей немного уксусной кислоты и нитрита калия. Осадок кобальтнитрита калия окрашен в светложелтый цвет; малейшие примеси железа отражаются на цвете осадка. Колориметрическому определению кобальта примеси не мешают.

Для весового определения кобальта осадок растворяют в небольшом количестве соляной кислоты, выпаривают кислоту почти досуха и повторяют отделение нитритом калия из объема 10—25 мл.

### 2. ПОДГОТОВКА РАСТВОРА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Подготовка раствора для выделения кобальта требует отделения металлов сероводородной группы и группы полуторных окислов.

<sup>1</sup> Если не предполагается весовое определение в виде  $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_4$ , нитрит калия может быть заменен нитритом натрия.

Раствор нитрита калия или натрия готовят растворением 50 г соли в 100 мл воды с последующим подкислением 5 мл  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Если из металлов сероводородной группы присутствует только мышьяк, он может быть удален в виде летучего соединения. Большая часть мышьяка, находящегося в виде арсенидов или сульфидов, отгоняется при прокаливании навески. Для отгонки мышьяка из окисленных руд может быть применено прокалывание навески с серой или пиритом, описанное на стр. 554. Удаление мышьяка растворением прокаленной навески в соляной кислоте, содержащей соль гидразина, описано выше (стр. 418).

Если в руде присутствуют другие металлы сероводородной группы или если мышьяк и кобальт определяются из одной навески, обычно прибегают к осаждению сероводородом. Кроме того, мышьяк и кобальт могут быть определены из одной навески после отгонки мышьяка (в виде хлорида) или после осаждения его магниезиальной смесью в присутствии уксусной кислоты.

### Отделение металлов сероводородной группы

Серноокислый или солянокислый раствор насыщают сероводородом при концентрации кислоты не ниже 1 : 5, чтобы полностью выделить мышьяк, после чего разбавляют раствор до концентрации 1 : 20 и выделяют остальные металлы группы сероводорода. Для лучшей коагуляции осадка полезно сначала насытить раствор сероводородом на холоду, затем нагреть почти до кипения и дать охладиться, не прекращая тока сероводорода. После отстаивания осадок стфильтровывают и промывают сероводородной водой, подкисленной серной или соляной кислотой. Фильтрат кипятят до удаления сероводорода и окисляют железо перекисью водорода или бромной водой.

### Отделение металлов группы полуторных окислов

Отделение металлов группы полуторных окислов может быть выполнено осаждением трехвалентных металлов (и титана) пиридином, гидролизом уксуснокислых или янтарнокислых солей, а также при помощи окиси цинка.

При осаждении пиридином полное отделение достигается однократной операцией. Препятствием к применению этого метода для массовых анализов служит неприятный запах пиридина.

Отделение гидролизом уксуснокислых солей применяется, как и осаждение пиридином, главным образом при полных анализах. Метод этот является трудоемким, требует тщательного выполнения и известного навыка при проведении нейтрализации.

Осаждение окисью цинка — быстрый и технически доступный метод; однако следует иметь в виду, что при однократном осаждении разделение является не вполне количественным.

Отделение металлов группы полуторных окислов аммиаком, даже при повторном осаждении, не приводит к количественному разделению.

**Отделение при помощи пиридина.** Пиридин является слабым основанием и действие его аналогично аммиаку. Предложенный Э. А. Остроумовым [21] метод отделения основан на том, что пиридин осаждаст железо, алюминий, хром, титан и цирконий в виде гидроксидов, тогда как марганец, никель и кобальт образуют с пиридином растворимые комплексные соединения.

Навеску руды растворяют в царской водке и дважды выпаривают с соляной кислотой. Не отделяя нерастворимого остатка, выделяют сероводородом металлы, осаждаемые им в кислом растворе. Фильтрат кипятят для удаления сероводорода, железо окисляют перекисью водорода или бромной водой и кипятят раствор для удаления избытка окислителя.

К солянокислому раствору, содержащему железо, алюминий, хром, титан, цирконий, марганец, кобальт, никель, кальций, магний и др., прибавляют 5—10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на каждые 100 мл раствора, затем нейтрализуют аммиаком до появления мути, которую растворяют прибавлением нескольких капель соляной кислоты. Раствор нагревают до кипения и производят осаждение железа, алюминия, титана, хрома и др., прибавляя по каплям 20% раствор пиридина до появления запаха, после чего добавляют еще 10—20 мл 20% раствора пиридина, дают раствору вскипеть и оставляют на водяной бане до полной коагуляции осадка. Необходимо следить за тем, чтобы в реакционной смеси все время был некоторый избыток пиридина. После отстаивания раствора его фильтруют горячим и промывают осадок горячим 3% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , содержащим несколько капель пиридина. Из фильтрата никель и кобальт удобнее всего выделить в виде кристаллических сульфидов сероводородом в присутствии солянокислого пиридина (стр. 422).

**Отделение гидролизом уксуснокислых или янтарнокислых солей.** Основную массу кобальта отделяют осаждением полуторных оксидов аммиаком в присутствии хлорида аммония. Для выделения кобальта, увлеченного осадком, его пересаждают гидролитическим путем.

После отделения металлов сероводородной группы и окисления железа раствор нагревают до кипения, добавляют 2—3 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и обрабатывают избытком аммиака. Выделившийся осадок полуторных оксидов отфильтровывают и промывают 2—3 раза горячим 0,5% раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Затем осадок растворяют в соляной кислоте. Раствор осторожно нейтрализуют аммиаком до перемены цвета, после чего прибавляют насыщенный раствор карбоната аммония до появления мути. Муть растворяют в 5—6 мл 10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и разбавляют раствор до 400—500 мл. При нагревании раствора выпадает осадок основных солей. Для полноты осаждения прибавляют 1—2 г нейтрального ацетата или янтарнокислого аммония (натрия), кипятят 1—2 мин. и дают отстояться. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, содержащей уксусно- или янтарнокислый аммоний.

Если нейтрализация проведена правильно и соблюдены указанные концентрации растворов, то осадок свободен от кобальта. При значительных количествах алюминия его осаждение является неполным вследствие частичного растворения гидрооксида алюминия в уксусной кислоте. В этом случае фильтрат выпаривают до небольшого объема, нейтрализуют избыток уксусной кислоты аммиаком и отфильтровывают выпавший добавочный осадок гидрата окиси алюминия. Этот осадок свободен от кобальта.

**Отделение при помощи окиси цинка.** После выделения металлов сероводородной группы и окисления железа раствор нагревают до 70—80° и прибавляют небольшими порциями окись цинка, взмученную в воде, до полного свертывания осадка полуторных окислов. Не следует прибавлять большого избытка окиси цинка. После отстаивания осадка его отфильтровывают и промывают горячей водой. При большом содержании кобальта в пробе осадок смывают струей воды обратно в стакан или колбу, в которой производилось осаждение, фильтр промывают минимальным количеством соляной кислоты (1 : 3) и горячей водой, после чего осадок растворяют и повторяют осаждение окисью цинка.

### 3. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА $\alpha$ -НИТРОЗО- $\beta$ -НАФТОЛОВЫМ МЕТОДОМ

$\alpha$ -Нитрозо- $\beta$ -нафтол выделяет из растворов, содержащих разбавленные минеральные кислоты, кобальт в виде темнокрасного осадка состава  $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ONO})_3$ . Этот метод выделения кобальта, как и электролитический метод, требует предварительного отделения железа и некоторых элементов сероводородной группы. Вместе с кобальтом  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом осаждаются: железо, медь, висмут, молибден, хром, цирконий, титан, ванадий, олово и др. Не осаждаются: цинк, алюминий, мышьяк, сурьма, кальций, магний. Сульфаты и аммонийные соли не мешают осаждению. Если содержание никеля превышает содержание кобальта, осадок  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола кобальта следует осторожно прокалить, растворить в соляной кислоте и переосадить.

**Ход анализа.** Навеску руды разлагают, как обычно. Осаждению кобальта мышьяк не мешает. Другие металлы сероводородной группы нужно отделить (стр. 419). В фильтрате после окисления железа осаждают полуторные окислы одним из методов, описанных выше.

Полученный фильтрат разбавляют водой до 300 мл, подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции, нагревают до 60—70° и осаждают кобальт небольшим избытком свежеприготовленного 1% раствора  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола в горячей 50%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Осадку дают осесть и прибавляют еще некоторое количество реагента (проба на полноту осаждения). Осадок оставляют на 2—3 часа в теплом месте и сливают раствор через бумажный беззольный фильтр или, что лучше, через тигель Гуча; затем осадок, промытый



декантацией, переносят на фильтр и окончательно промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Далее осадок переносят в тигель и сушат, присыпая сверху небольшим количеством шабелевой кислоты, чтобы воспрепятствовать внезапному воспламенению, после чего медленно сжигают и прокалывают. При прокаливании получается закись-окись кобальта, приблизительно отвечающая составу  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

Так как продукты разрушения  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтола очень едки, сжигание осадка следует производить под тягой.

#### 4. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

При электролитическом выделении кобальта следует отделить сероводородную и аммиачную группы металлов одним из указанных методов. Отделение необходимо производить из сернокислых растворов, чтобы электролит не содержал хлоридов, а также солей азотной и азотистой кислот. Детальное описание предварительного отделения элементов, мешающих определению, и последующего электролитического выделения суммы никеля и кобальта приведено в разделе «Никель и его руды»; там же указан дальнейший ход анализа для случаев преобладания того или другого из осаждаемых металлов. При невысоком содержании никеля и кобальта оба элемента можно определить колориметрическим путем из аляквотных частей раствора.

#### 5. ВЫДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ВИДЕ СУЛЬФИДА

Действием сероводорода из солянокислого раствора выделяют металлы сероводородной группы. Осадок отфильтровывают, фильтрат кипятят для удаления сероводорода, окисляют железо перекисью водорода или бромной водой, затем кипячением удаляют избыток окислителя. В растворе осаждают гидролитическим путем сумму полуторных окислов (стр. 420). В фильтрате осаждают кобальт (никель) сульфидом аммония. Осадку дают отстояться, фильтруют и промывают раствором сульфида аммония, после чего осторожно сжигают, растворяют в соляной кислоте и выделяют кобальт- $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом или нитритом калия.

Выделение кобальта (никеля) сульфидом аммония имеет ряд существенных недостатков: осадки сульфидов выделяются в аморфном состоянии и обладают большой адсорбционной способностью, фильтрование протекает медленно, сульфиды на фильтре частично окисляются, а при промывании образуются коллоидные растворы, легко проходящие через фильтр.

Наиболее удобным является метод выделения сульфидов кобальта (никеля) в кристаллической форме, предложенный Э. А. Остроумовым [21]. Осадки кристаллических сульфидов легко фильтруются, промываются и на воздухе почти не окисляются. Кроме того, полное отделение кобальта от марганца достигается за один прием, без переосаждения. Метод основан на том, что сероводород из раствора, содержащего пиридин, выделяет сульфиды кобальта (никеля) в кристаллическом состоянии. Полуторные

окислы предварительно отделяют пиридином, а в фильтрате выделяют кобальт и никель действием сероводорода в присутствии солянокислого пиридина.

**Ход анализа.** Разложившие навески руды, выделение тяжелых металлов и осаждение полуторных окислов пиридином описаны выше. Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют солянокислый пиридин<sup>1</sup> и насыщают раствор сероводородом при частом перемешивании, продолжая нагревание около 2—3 мин. Затем прекращают нагревание раствора и продолжают пропускание сероводорода в течение 10—15 мин.<sup>2</sup> Кристаллический сульфид кобальта (никеля) отфильтровывают через фильтр (красная лента) и промывают осадок сероводородной водой с несколькими каплями пиридина. Сульфид кобальта (никеля) сжигают или растворяют в азотной кислоте, после чего выпаривают с соляной кислотой досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и, судя по окраске раствора о количестве кобальта, выбирают тот или иной метод его выделения и определения.

## V. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Кобальт в большинстве случаев определяют из отдельной навески или из аликвотных частей раствора без предварительного выделения сопутствующих элементов. Выбор метода количественного определения кобальта зависит, прежде всего, от содержания его в анализируемом растворе. Наиболее быстрым является колориметрический метод, незаменимый для определения малых количеств кобальта (сотые и тысячные доли процента). При очень высоком содержании меди, никеля и железа в анализируемой руде, а также для повышения точности колориметрического определения можно предварительно выделить кобальт нитритным методом.

Потенциометрический метод определения кобальта удобен для серийных анализов богатых руд и концентратов. Метод ненадежен при высоком содержании железа в пробе и малом содержании кобальта (ниже 0,5%).

Выделение кобальта нитритным методом обеспечивает наиболее точные результаты, в особенности при высоком содержании сопутствующих элементов; однако этот метод требует много времени. Определение кобальта в выделенном осадке может проводиться весовым или колориметрическим путем. Весовое определение в виде  $K_2[Co(NO_2)_6]$  может применяться для определения очень малых

<sup>1</sup> Солянокислый пиридин получают путем нейтрализации 0,5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,12), разбавленной 20—25 мл воды, чистым пиридином до оранжевой окраски по метиловому красному.

<sup>2</sup> В присутствии больших количеств марганца длительное пропускание сероводорода может привести к выделению марганца. Если же прибавить двойное или тройное (против указанного) количество солянокислого пиридина, выделение марганца при длительном пропускании сероводорода не наблюдается.

количеств кобальта (тысячные доли процента); метод этот менее удобен при содержании кобальта выше 10%. Достоинством метода является его наглядность — даже небольшие загрязнения изменяют цвет осадка.

Весовые методы определения кобальта в виде закись-окиси или металла применяют обычно при полных анализах после отделения кобальта  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом, сульфидом аммония или электролитическим путем. Взвешивание в виде  $\text{Co}_2\text{O}_3$  допустимо при невысоком содержании кобальта ввиду неопределенности состава осадка, почти всегда частично содержащего  $\text{CoO}$ . Более точные результаты получаются при переводе окиси кобальта в сульфат выпариванием с серной кислотой и взвешивании в виде  $\text{CoSO}_4$ . При больших количествах кобальта лучше всего взвешивать его в виде металла после прокаливания окиси в струе водорода или выделения электролитическим путем.

## 1. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

### Нитритный метод определения кобальта

При нитритном методе весовой формой является кобальтнитрит калия. Для того чтобы обеспечить постоянный состав осадка, следует ввести большой избыток солей калия и не применять солей натрия. Обычно рекомендуется нейтрализовать избыток минеральной кислоты поташом. В лаборатории ВСЕГЕИ предпочитают не вводить поташа, так как при этом получают более загрязненные железом осадки. Главную массу минеральной кислоты рекомендуется удалять выпариванием и переводить раствор в уксуснокислый добавлением ацетата калия и уксусной кислоты.

Осаждение кобальта нитритом калия производят, как указано выше. Если осадок кобальтнитрита не имеет чисто желтого цвета, его растворяют в соляной кислоте, раствор выпаривают досуха, разбавляют водой до 15—20 мл, фильтруют через тот же фильтр, если есть нерастворившиеся частицы, и повторяют осаждение нитритом калия. Осадок отфильтровывают через высушенный и взвешенный стеклянный или фарфоровый тигель с пористым дном № 4, промывают водой, подкисленной уксусной кислотой, и сушат в сушильном шкафу при 105—110°.

Переводный множитель на  $\text{Co}$  — 0,1308, на  $\text{CoO}$  — 0,1657.

### Определение кобальта в виде $\text{Co}_2\text{O}_3$

Кобальт первично выделяется в форме сульфида или соединения с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом. Полученные соединения кобальта осторожно озоляют, прокаливают и взвешивают образовавшуюся закись окиси кобальта.

Этот метод применяется при полных анализах минералов, когда кобальт выделяют по ходу анализа.

## Определение кобальта в виде металла

Сульфид кобальта или его соединение с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом озоляют, прокалывают, восстанавливают при нагревании водородом в тигле Розе и взвешивают в виде металла.

В виде металла кобальт определяется также при выделении его электролизом на платиновом катоде (стр. 412).

## 2. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

Среди большого числа колориметрических методов определения кобальта [2, 28, 5, 10] наибольшим распространением пользуется роданидный метод, обладающий достаточной чувствительностью и не требующий дефицитных реактивов.

Самым чувствительным методом является определение кобальта с помощью нитрозо-Р-соли.

### Роданидный метод определения кобальта

Метод основан на образовании в нейтральной или слабокислой среде комплексной соли роданида кобальта  $(NH_4)_2 [Co(CNS)_4]$ , окрашивающей раствор в интенсивно голубой цвет. Так как в водном растворе комплекс сильно диссоциирует, определение производят в присутствии неводных растворителей (спирта или ацетона). При очень малых количествах кобальта окрашенное соединение можно экстрагировать амиловым спиртом или эфиром.

Небольшие количества никеля не мешают определению. Окраска роданида железа устраняется добавлением фторида или пирофосфата натрия. Для устранения влияния меди ее восстанавливают сульфитом натрия. Образующийся осадок роданида одновалентной меди  $Cu_2(CNS)_2$  не мешает колориметрированию.

Устранение мешающих элементов при помощи фторида позволяет с хорошей воспроизводимостью определять кобальт при содержании его от тысячных до десятых долей процента. Недостатком применения фторида является разъедание стенок колориметрических трубок (цилиндров); поэтому не следует долго оставлять колориметрируемые растворы в трубках. Поверхность стенок трубок частично можно восстановить промыванием их смесью плавиковой и серной кислот.

Устранение мешающих элементов при помощи пирофосфата требует более точной дозировки реактивов и тщательного выполнения, так как кислотность колориметрируемого раствора и количество пирофосфата играют значительную роль. При этом величина pH среды должна быть не ниже 7, а отношение количеств пирофосфата и железа не более 9 : 1 или 8 : 1. При больших количествах пирофосфата он вступает в реакцию с кобальтом и препятствует образованию роданида кобальта.

**Подготовка пробы к колориметрическому определению.** Определение может производиться либо непосредственно после перевода навески в раствор (или из аликвотной части раствора) без отделения сопутствующих элементов, либо в осадках, выделенных одним из методов, описанных выше. В последнем случае полученный тем или иным путем осадок растворяют в соляной кислоте, упаривают до сиропа и разбавляют водой до 10—15 мл.

Если же производят прямое колориметрическое определение без выделения кобальта из раствора, то навеску тонкорастертой руды от 0,3 до 2 г (в зависимости от содержания кобальта) разлагают кислотами. В случае наличия в породе органических веществ или большого количества сульфидов, особенно мышьяка, рекомендуется осторожно прокалить навеску в фарфоровом тигле.

Навеску или остаток после прокаливания переносят в стакан и обрабатывают 10—20 мл конц. HCl при нагревании под часовым стеклом в течение 10—15 мин., прибавляют 5—10 мл конц. HNO<sub>3</sub>, кипятят примерно 10 мин., снимают часовое стекло и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток смачивают 10—15 мл HCl и повторяют выпаривание. Затем сухой остаток вновь смачивают 1—3 мл HCl и выпаривают раствор до сиропообразного состояния. Прибавляют 7—10 мл горячей воды для растворения солей и определяют кобальт колориметрическим методом с применением фторида или пирофосфата.

**Определение с помощью фторида.** При применении фторида к раствору, не отфильтровывая нерастворимого остатка, прибавляют 1—2 г NH<sub>4</sub>Cl, 3—5 г NH<sub>4</sub>SCN (или роданида щелочного металла); затем при помешивании прибавляют по каплям насыщенный раствор фторида натрия до полного обесцвечивания окраски роданида железа. Если в руде мало железа, прибавляют 2—3 капли раствора соли окисного железа. Если раствор остается буроватым и не обесцвечивается от прибавления фторида, прибавляют несколько капель 20% раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> для восстановления меди.

Далее раствор переносят в колориметрические трубки (цилиндры), прибавляют равный объем ацетона<sup>1</sup> или тройной объем этилового спирта и сравнивают голубую окраску со шкалой эталонных растворов. Сравнение более интенсивных окрасок (отвечающих содержанию кобальта более 0,1%) производят из аликвотных частей основного раствора.

Если первоначальный раствор содержал много минеральной кислоты, то вместо голубой окраски получается зеленоватая, которую нельзя устранить; поэтому определение повторяют, проводя более тщательную нейтрализацию.

Для разбавления и уравнивания растворов при колориметрировании в трубках (цилиндрах) служит смесь из 5% раствора рода-

<sup>1</sup> Ацетон часто содержит воду, особенно после регенерации. В таких случаях следует приливать его в несколько большем объеме.

нида и равного объема ацетона или 5% раствора роданида и тройного объема спирта.

Приготовление стандартного раствора соли кобальта

Растворяют 0,4037 г днажды перекристаллизованного  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или 0,1772 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 1 л воды, 1 мл раствора соответствует 0,0001 г Со.

Приготовление шкалы эталонных растворов

В трубки (цилиндры) для колориметрирования отмеривают из бюретки от 0,5 до 6 мл (с интервалом 0,5 мл) стандартного раствора соли кобальта. Затем в каждую трубку прибавляют 1—2 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 3—5 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 10 мл воды и равный объем ацетона или тройной объем спирта и доливают до метки смесью роданида и ацетона (спирта). Шкалой можно пользоваться в течение нескольких дней. При применении роданида калия или натрия устойчивость шкалы значительно повышается (до полутора месяцев).

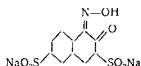
**Определение с помощью пирофосфата.** В случае применения пирофосфата [3] для связывания железа разложение руды производят обычным образом. Получающийся сухой остаток смачивают 1—3 мл  $\text{HCl}$ , выпаривают до сиропообразного состояния, растворяют соли в минимальном количестве горячей воды и, не отфильтровывая перастворимого остатка, нейтрализуют раствор аммиаком. Затем прибавляют 1—2 г сухого хлорида аммония и 0,1 г роданида калия или натрия. Раствор при этом окрашивается в бурокрасный цвет.

Если содержание железа в пробе незначительно, прибавляют 1—2 капли раствора соли окисного железа. После этого при помешивании прибавляют из бюретки теплый 8% раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  до полного исчезновения окраски и отмечают объем израсходованного пирофосфата натрия. При этом раствор становится молочно-белым, а в присутствии меди окрашивается в буроватый цвет. В последнем случае прибавляют по каплям 20% раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  для восстановления меди. После этого добавляют 3—5 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и менее половинного количества введенного ранее пирофосфата натрия. В результате раствор должен иметь слабоокислую реакцию. Не следует приливать большого избытка пирофосфата натрия.

После этого кобальт определяют колориметрическим методом.

**Определение кобальта с помощью нитрозо-Р-соли [10]**

Нитрозо-Р-соль является нитрозопроизводным 2,3,6-нафтолдисульфоната натрия



и образует с кобальтом в уксуснокислой среде комплексное соединение, окрашивающее раствор в красный цвет.

Измерение окраски раствора можно производить как визуальным, так и фотоколориметрическим путем. При малых количествах

кобальта (10—20  $\gamma$  в объеме 100 мл) визуальное колориметрирование затруднено вследствие дополнительного желтого окрашивания раствора избытком нитрозо-Р-соли. Фотоколориметрическое определение с применением зеленого светофильтра позволяет определять кобальт при содержании его в пробе от 0,001 до 1%.

Окрашенные соединения с нитрозо-Р-солью образуют также медь, никель и двухвалентное железо. Однако эти соединения разрушаются при кипячении с азотной кислотой, в отличие от комплексного соединения кобальта. По данным Д. П. Малюга [5, 6] 0,01 мг Со можно определять в присутствии 5 мг Си, 5 мг Ni и 100 мг Fe. При более высоком содержании меди, никеля и железа рекомендуется увеличить вдвое количество нитрозо-Р-соли (применять 0,2% раствор вместо 0,1%) [34].

**Ход анализа.** Навеску руды 0,2—1 г разлагают смесью 10—20 мл HCl и 5 мл HNO<sub>3</sub>. Если руда богата сульфидами, рекомендуется предварительно обжечь ее. После разложения пробы добавляют 5—10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 5—10 мл воды и снова выпаривают для полного удаления азотной кислоты. Затем прибавляют 30—50 мл воды, кипятят до растворения сульфатов, отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100—200 мл и доводят до метки водой.

При определении очень малых количеств кобальта (тысячные доли процента) в силикатных породах навеску 3—5 г разлагают плавиковой и серной кислотами и раствор выпаривают до получения влажной массы солей. Затем сульфаты растворяют в кипящей воде и переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл.

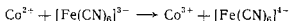
Аликвотную часть полученного раствора нейтрализуют аммиаком (1:1) до выпадения осадка гидроокисей. Осадок растворяют, добавляя 1—2 капли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), затем прибавляют 5 мл 50% раствора CH<sub>3</sub>COONa, подогревают раствор до выпадения осадка гидроокисей и кипятят в течение 1—2 мин. Не отфильтровывая осадка, прибавляют из бюретки 5 мл 0,1% водного раствора нитрозо-Р-соли и повторяют кипячение, после чего добавляют 5 мл HNO<sub>3</sub> (1:1) и снова кипятят в течение 2—3 мин. При этом осадок растворяется и окраска комплексного соединения кобальта становится заметной. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 50—100 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и колориметрируют визуальным или фотоколориметрическим путем. В последнем случае применяют зеленый светофильтр, имеющий максимум пропускания в интервале 520—530 м $\mu$ . При малых количествах кобальта следует применять только фотоколориметрический метод, учитывая при этом окраску фона.

Для построения калибровочной кривой отмеривают в колбочки емкостью 50 мл различные количества типового раствора соли кобальта, содержащего 0,1 мг Со в 1 мл, добавляют 10 мл воды, ней-

трализируют аммиаком до появления запаха и подкисляют серной кислотой (1:1). Затем прибавляют растворы ацетата натрия, нитрозо-Р-соли и азотной кислоты в тех же количествах и в тех же условиях, как и при анализе пробы. Так же готовится и холостая проба. При малом содержании кобальта (2—50  $\gamma$ ) пользуются кюветой с толщиной слоя 5 см, при большем содержании кобальта (0,01—0,1 мг) — с толщиной слоя 2 см.

### 3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА

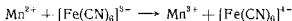
Потенциометрическое определение кобальта основано на окислении его в щелочной среде феррицианидом калия по реакции



В присутствии избытка аммиака ион трехвалентного кобальта образует устойчивый комплекс, окрашивающий растворы в вишнево-красный цвет.

Определению кобальта не мешают никель, медь и пентавалентный мышьяк. Трехвалентное железо мешает определению вследствие легкой адсорбируемости кобальта осадком гидроксида железа. Влияние железа можно устранить добавлением лимоннокислых солей. Ввиду того, что лимоннокислое железо способствует окислению кобальта кислородом воздуха, особенно при повышенной температуре, рекомендуется титруемый раствор охлаждать, а раствор феррицианида калия прибавлять с избытком, который затем оттитровывают стандартным раствором соли кобальта. При небольшом содержании железа можно применять и прямое титрование двувалентного кобальта феррицианидом калия.

Двувалентный марганец титруется вместе с кобальтом, окисляясь до трехвалентного



Если количество кобальта сильно превышает содержание марганца, то их титруют совместно и затем вносят поправку на содержание марганца, определенного из другой навески. При высоком содержании марганца его предварительно окисляют (до трехвалентного) перманганатом калия в присутствии фторидов, после чего титруют кобальт феррицианидом.

Метод этот прост по выполнению, отличается большой точностью и пригоден для определения кобальта при содержании его от сотых долей до десятков процентов. Однако нам не удавалось получать достаточно четкий скачок потенциала в рудах с очень высоким содержанием железа при содержании кобальта менее 0,1—0,2%.

Ниже приводится ход анализа кобальтовых руд при малом содержании в них марганца, принятый в производственной лаборатории ВИМС.



**Ход анализа.** Навеску руды 1—2 г разлагают обычным способом, раствор переводят в солянокислый, разбавляют водой и нагревают до растворения солей. По охлаждении раствор вместе с нерастворимым остатком переносят в мерную колбу емкостью 100—200 мл и разбавляют водой до метки.

В аликвотной части раствора определяют марганец колориметрическим путем. Для вычисления поправки на кобальт полученное содержание марганца умножают на 1,07 (отношение атомных весов кобальта и марганца).

Другую часть раствора, отвечающую навеске 0,5—1 г, переносят в стакан емкостью 100—150 мл, добавляют 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагревают до растворения соли.

Во второй стакан емкостью 400 мл вносят 4—5 г лимоннокислой соли (калия, натрия или аммония) и 30 мл 25% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В стакан погружают мешалку и концы электродов (индикаторного платинового и вспомогательного), после чего в него вливают из бюретки определенный объем 0,05 н. раствора феррицианида калия, взятого в небольшом избытке относительно предполагаемого количества кобальта (1 мл 0,05 н. раствора феррицианида калия соответствует 2,949 мг  $\text{Co}$ ). Затем включают мешалку и в аммиачный раствор феррицианида калия медленно вливают тонкой струей испытуемый слабокислый раствор. Стакан тщательно ополаскивают 2—3 раза дистиллированной водой, добавляя промывные воды в тот же аммиачный раствор. Общий объем раствора перед титрованием не должен превышать 100—150 мл.

После тщательного перемешивания раствора проверяют наличие в нем избытка феррицианида калия путем измерения разности потенциалов. Если в качестве вспомогательного электрода применен насыщенный каломелевый электрод, разность потенциалов должна быть не менее 250 мв.<sup>1</sup> Если это значение не достигнуто, в раствор немедленно добавляют несколько миллилитров раствора феррицианида и приступают к потенциометрическому титрованию.

Для этого на потенциометре устанавливают напряжение, равное 200 мв, и из второй бюретки струей спускают вспомогательный раствор кобальта до тех пор, пока указатель гальванометра не вернется к своему первоначальному нулевому положению. Затем на потенциометре устанавливают новое напряжение, равное 150—160 мв, и продолжают титрование раствором соли кобальта, добавляя его каплями. После добавления 1—1,5 мл раствора соли кобальта указатель гальванометра вновь возвращается в нулевое положение.

Начиная с этого момента, титрование ведут особенно осторожно, измеряя после прибавления каждой капли величину разности потенциалов. Данные измерений записывают в виде таблицы, состоя-

<sup>1</sup> Если при титровании в качестве вспомогательного электрода используют хлоро-серебряный электрод, соответствующие значения э. д. с. увеличивают на 50 мв.

щей из двух столбцов: в одном столбце отмечают затраченный объем раствора соли кобальта, в другом — найденную э. д. с.

Конец титрования и точку эквивалентности определяют по величине изменения э. д. с., наблюдаемого после прибавления очередной капли раствора.

Искомый объем израсходованного раствора соли кобальта определяют по максимальной величине изменения э. д. с.

Для контроля определения точки эквивалентности в раствор дополнительно вносят 1 мл раствора  $K_2[Fe(CN)_6]$  и продолжают титрование до нового наибольшего изменения э. д. с.

По данным титрования производят расчет суммарного содержания кобальта и марганца  $C$ , выраженного в процентах кобальта.

Суммарное содержание кобальта и марганца вычисляют по формуле

$$C = \frac{(V_1 K - V_2) T 100}{a}$$

где  $C$  — суммарное содержание кобальта и марганца, %;

$V_1$  — объем раствора феррицианида калия, введенного в аммиачный раствор, мл;

$K$  — коэффициент, показывающий сколько миллилитрам раствора кобальта отвечает 1 мл раствора феррицианида калия;

$V_2$  — объем раствора соли кобальта, израсходованного на обратное титрование избытка раствора феррицианида калия, мл;

$T$  — титр раствора соли кобальта, вычисленный из нормальности раствора феррицианида калия и коэффициента  $K$ ;

$a$  — навески, г.

Искомое содержание кобальта вычисляют по разности, вычитая из суммы процентное содержание марганца, выраженное в процентах кобальта,

$$\% \text{ Co} = C - \% \text{ Mn}$$

В присутствии значительных количеств марганца к анализируемому раствору добавляют фторид и вначале оттитровывают марганец раствором перманганата калия до скачка потенциала, после чего титруют кобальт раствором феррицианида калия. Описание этого метода приведено в работе В. М. Звенигородской [3].

#### Аппаратура

1. Потенциометр любого типа с гальванометром чувствительностью  $10^{-6}$  в.
2. Электротитрометр, состоящий из штатива, мотора, мешалки, держателя для электрода, стакана и двух бюреток.
3. Индикаторный платиновый электрод.
4. Вспомогательный электрод сравнения карандашного типа, например хлоро-серебряный, насыщенный каломельный или компенсационный.

#### Реактивы

1. Феррицианид калия (красная кровяная соль) — 0,05 н. раствор Раствор готовят из навески 16,4600 г соли, перекристаллизованной (однократно) из воды и высушенной при  $110^\circ$  до постоянного веса Навеску растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу емкостью 1 л, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и хранят в темноте. Титр такого раствора сохраняется неизменным в течение 3—4 недель.

2. *Раствор соли кобальта (вспомогательный)*. Раствор готовят растворением 13,2 г  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или 11,9 г  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде К полученному раствору прибавляют 50 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , затем 40 мл конц.  $\text{HCl}$  и разбавляют водой до 1 л. Для установления соотношения между объемами растворов соли кобальта и феррицианида калия измеренный объем раствора феррицианида титруют раствором соли кобальта до скачка потенциала, как это уже было описано выше (стр. 430). Титрование повторяют 2—3 раза и берут среднее из них.

## VI. СХЕМЫ АНАЛИЗА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ РУД

### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

При одновременном определении в рудах кобальта, никеля и железа в лаборатории ВСЕГЕИ пользуются одной навеской. Это значительно ускоряет работу (без ущерба для точности), сокращает расход кислот, электроэнергии и посуды.

Навеску 2—3 г тонкорастертой руды помещают в стакан, растворяют при нагревании в 20 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), затем добавляют 10 мл  $\text{HNO}_3$  и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой и снова выпаривают досуха. Остаток смачивают 10—15 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), растворяют при нагревании, прибавляют 70—80 мл горячей воды и кипятят до полного растворения солей. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 200—250 мл, а нерастворимый остаток промывают водой, подкисленной соляной кислотой. Раствор в колбе доливают до метки водой и берут для анализа аликвотные части по 25—30 мл.

Железо определяют объемным методом (см. «Железо и его руды»).

Для определения кобальта и никеля аликвотные части растворов выпаривают до сиропообразного состояния и определяют кобальт колориметрическим или нитритным методом.

Никель, в зависимости от его содержания, определяют колориметрическим методом или осаждают диметилглиоксимом из слабокислотной или уксуснокислой среды (см. «Никель и его руды»).

### 2. АНАЛИЗ РУД, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ

В хромсодержащих рудах кобальт определяют в кислотной вытяжке нитритным или колориметрическим методом. Если хром присутствует в руде в виде хромита, то при кислотной обработке руды последний остается в нерастворимом остатке.

При одновременном определении хрома и кобальта навеску руды сплавляют в железном пигле с перекисью натрия и едкой щелочью или с едкой щелочью и селитрой. Сплав выщелачивают водой, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают. В фильтрате определяют хром колориметрическим методом (стр. 401).

Остаток с фильтра смывают обратно в стакан, в котором производилось выщелачивание сплава, растворяют в соляной кислоте, выпаривают досуха, сухой остаток смачивают минимальным количеством соляной кислоты, выпаривают раствор до состояния сиропа

и разбавляют горячей водой. Отфильтровывают нерастворимый остаток, промывают его и из небольшого объема фильтрата осаждают кобальт в виде кобальтинитрата калия или определяют его колориметрическим методом.

### 3. ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА В ХОДЕ ПОЛНОГО АНАЛИЗА

В ходе полного анализа кобальт ведет себя подобно никелю. При небольшом количестве кобальта большая часть его остается в последнем фильтрате после магния, если все осадки переосаждены дважды. В отличие от никеля, небольшое количество кобальта остается в осадке с суммой полуторных окислов; в несколько большем количестве кобальт захватывается оксалатом кальция и фосфатом магния.

В общем ходе анализа минералов кобальт выделяют сульфидом аммония перед осаждением кальция, предварительно выделив сумму полуторных окислов гидролизом уксуснокислых или янтарнокислых солей или при помощи пиридина (стр. 420). При достаточном количестве материала кобальт определяют из отдельной навески, причем, если содержание его не слишком велико, в основной навеске его не выделяют, а проверяют на кобальт колориметрическим путем осадки полуторных окислов, кальция и магния. Полный анализ марганцовых руд, содержащих кобальт, приведен в разделе «Марганец и его руды».

### 4. ПОЛНЫЙ АНАЛИЗ КОБАЛЬТО-МЫШЬЯКОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Навеску тонкорастертой руды 0,3—0,5 г помещают в стакан, разлагают при нагревании азотной и соляной кислотами, затем прибавляют 10—15 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Стенки стакана обмывают небольшим количеством воды и снова выпаривают раствор, давая парам серной кислоты выделяться в течение 10—15 мин. По охлаждении раствор разбавляют холодной водой, нагревают до растворения солей и отфильтровывают нерастворимый остаток.

В отсутствие меди мышьяк осаждают сероводородом при концентрации соляной кислоты 2:1, а в фильтрате осаждают сурьму, сильно разбавив раствор водой. В присутствии меди осаждают все металлы сероводородной группы сначала при концентрации соляной кислоты 1:5 (чтобы осадить весь мышьяк); затем разбавляют раствор до концентрации соляной кислоты 1:20 и доосаждают сероводородом медь, сурьму и висмут. В осадке определяют мышьяк, сурьму, медь и висмут.

Фильтрат и промывные воды выпаривают до появления паров серной кислоты, разбавляют водой, окисляют железо перекисью водорода и кипячением удаляют избыток окислителя. Раствор нейтрализуют аммиаком, прибавляют уксусную кислоту, ацетат аммония

и гидролизом уксуснокислых солей осаждают сумму полуторных окислов (сумму полуторных окислов можно также осадить пиридином). В фильтрате сероводородом в присутствии солей пиридина осаждают кобальт и никель в виде кристаллических сульфидов. Осадок сжигают, растворяют в соляной кислоте и определяют кобальт (никель) одним из указанных выше методов.

#### 5. ПОЛНЫЕ АНАЛИЗ КОБАЛЬТО-МАРГАНЦОВЫХ МИНЕРАЛОВ И РУД

Навеску тонкорастертой руды 0,3—0,5 г разлагают соляной кислотой с перекисью водорода и выпаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой, разбавляют горячей водой и кипятят для растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, и после золения взвешивают.

В том случае, когда нерастворимый остаток содержит марганец, его сплавляют с содой (стр. 77), сплав растворяют в соляной кислоте, выделяют кремневую кислоту, а фильтрат от кремневой кислоты присоединяют к основному фильтрату. Объединенный фильтрат нейтрализуют аммиаком, прибавляют 5—10 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на каждые 100 мл фильтрата и 20 мл 20% раствора пиридина. Раствор доводят до кипения и оставляют на горячей водяной бане до полной коагуляции осадка. При продолжительном стоянии пиридин испаряется; поэтому следует следить за тем, чтобы в растворе сохранялся излишек пиридина. Полученный осадок фильтруют, промывают 3% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с несколькими каплями пиридина, озоляют во взвешенном тигле и определяют содержание полуторных окислов.

К фильтрату, полученному после выделения полуторных окислов, прибавляют 10—30 мл раствора солянокислого пиридина, нагревают до кипения и при нагревании насыщают сероводородом в течение 10—15 мин. После отстаивания отфильтровывают осадок и промывают его сероводородной водой с несколькими каплями пиридина.

Осадок, состоящий из сульфида кобальта (никеля), растворяют в азотной кислоте, выпаривают с соляной кислотой, растворяют в горячей воде и осаждают никель диметилглиоксимом, а фильтрат выпаривают с серной кислотой досуха и взвешивают кобальт в виде сульфата кобальта.

Фильтрат после выделения сульфидов кипятят до удаления сероводорода, осаждают (в отсутствие кальция, бария и магния) марганец в виде фосфорно-аммониево-марганцевой соли и определяют его в виде пирофосфата (стр. 357). Если в фильтрате присутствует барий, его отделяют в форме сульфата из слабкокислого раствора перед осаждением марганца или вместе с кремневой кислотой. В последнем случае барий определяют в остатке после отделения кремневой кислоты.

Выделение марганца рекомендуется производить в фильтрате после определения кремневой кислоты. Если имеется солянокислый

раствор, его выпаривают досуха с азотной кислотой. Из азотнокислого раствора осаждают марганец хлоратом калия (стр. 354).

В фильтрате после выделения марганца осаждают сумму полоторных окислов гидролизом их уксуснокислых солей (или пиридином). Затем осаждают сульфиды кобальта и никеля, растворяют их в азотной кислоте, выпаривают раствор до состояния сиропа с соляной кислотой и определяют кобальт и никель одним из методов, указанных выше.

В фильтрате после выделения кобальта и никеля определяют кальций и магний.

#### ЛИТЕРАТУРА

См. раздел «Никель и его руды», стр. 415.

---

# **АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ И РУД ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

---

Ниже рассматриваются методы анализа минералов и руд свинца, меди, цинка, кадмия, мышьяка, сурьмы, висмута, ртути и олова.

Несколько особый характер носит раздел «Алюминий и его руды», описывающий методы анализа только высокоглиноземистых минералов и руд.

Особые разделы посвящены методам полного анализа соответствующих природных образований и полярографическим методам анализа руд.

Изложению методического материала предпослана таблица, включающая сведения о составе, растворимости и других важных с аналитической точки зрения свойствах соединений рассматриваемых металлов (табл. 1, стр. 437—445).

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

### **1. ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Минералы, являющиеся соединениями свинца, меди или цинка, многочисленны и разнообразны. Значительная часть их принадлежит к сульфидам простого и сложного состава. Другую группу, еще более разнообразную по минеральным видам, представляют минералы зоны окисления.

В табл. 2 (стр. 446—448) приведены некоторые данные о составе и свойствах основных минералов рассматриваемых металлов.

Породы, содержащие один или несколько рудных минералов в количествах, позволяющих экономически выгодно использовать их в качестве металлургического сырья, являются рудами соответствующих металлов. Успехи механического обогащения нередко позволяют относить породы к рудам даже при невысоком содержании основного металла.

Наряду с рудами какого-либо одного из рассматриваемых металлов (медными, свинцовыми, цинковыми), широко распространены так называемые *полиметаллические руды*, содержащие минералы различных металлов.

ТАБЛИЦА 1

Основные свойства соединений цветных металлов

| Формула                     | Цвет и характер осадка      | Растворимость в воде     | Отношение к растворителям и другим свойствам   | Примечания   |
|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|--|--|
| <i>Сульфиды<sup>1</sup></i> |                             |                          |  |  |
| $Cu_2S$                     | Черный, коллоидный          | Нерастворим <sup>2</sup> | Нерастворим в конц. HCl.<br>Растворим в $HNO_3$ .<br>Полностью осаждается $H_2S$ из растворов HCl и $H_2SO_4$ до концентрации 1:1 в отсутствие окислителей.<br>Растворим в KCN   | —  |
| $CuS$                       | То же                       | То же                    |  | —  |
| $PbS$                       | » »                         | » »                      | Растворим в горячих разбавленных HCl и $HNO_3$ .<br>Полностью осаждается $H_2S$ из растворов HCl при концентрации не выше 1:20.<br>Осаждается $Na_2S_2O_4$ при нагревании кислого раствора. Нерастворим в KCN            | Из растворов, содержащих большой избыток HCl, выделяется оранжевый $PbS \cdot PbCl_2$ осадок.                                |
| $Bi_2S_3$                   | Темнокоричневый, коллоидный | » »                      | Нерастворим в разбавленных HCl и $H_2SO_4$ .<br>В горячей разбавленной $HNO_3$ растворим.<br>Полностью осаждается из растворов HCl 1:20. Осаждается $Na_2S_2O_4$ при кипячении подкисленного раствора. Нерастворим в KCN |  |
| $CdS$                       | Желтый, коллоидный          | » »                      | Отношение к кислотам аналогичное $PbS$ .<br>Нерастворим в KCN  | Из растворов с концентрацией кислот около 0,6 н. выделяется оранжевый осадок, содержащий примесь хлорида или сульфата кадмия |
| $HgS$                       | Черный, коллоидный          | Нерастворим              | Нерастворим в разбавленных HCl, $H_2SO_4$ , $HNO_3$ . Растворим в царской водке, HCl с окислителями, $Na_2S$ с образованием тиосоли. Нерастворим в $(NH_4)_2S$   |  |

<sup>1</sup> Все сульфиды цветных металлов заметно растворяются в растворах  $FerCl_3 + HCl$ .

<sup>2</sup> Имеется в виду практическая «нерастворимость».



| Формула                 | Цвет и характер осадка       | Растворимость в воде | Отношение к растворителям и другим свойствам  | Примечания   |
|-------------------------|------------------------------|----------------------|---|--|
| $\text{Ag}_2\text{S}$   | Коричнево-черный, коллоидный | Нерастворим          | Нерастворим в разбавленных $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворим в разбавленной $\text{HNO}_3$ , $\text{KCN}$  |  |
| $\text{ZnS}$            | Белый, коллоидный            | То же                | Нерастворим в $\text{CH}_3\text{COOH}$ и очень разбавленной $\text{HCl}$ ( $\text{pH} > 2$ ). Растворим в более концентрированных $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в горячей разбавленной $\text{HNO}_3$ , $\text{KCN}$   |  |
| $\text{SnS}$            | Шоколадный, коллоидный       | » »                  | Растворим в конц. $\text{HCl}$ , в полисульфидах $\text{Na}$ и $\text{NH}_4$ , в $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Нерастворим в $\text{Na}_2\text{S}$ . Конц. $\text{HNO}_3$ окисляет до $\text{H}_2\text{SnO}_3$   | В присутствии ионов $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ и $\text{F}^-$ не осаждается |
| $\text{SnS}_2$          | Желтый, коллоидный           | » »                  | Растворим в 6 н. $\text{HCl}$ , в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и $\text{Na}_2\text{S}$ с образованием тиосолей. Не осаждается в присутствии $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , $\text{HF}$ и избытка $\text{H}_3\text{PO}_4$   |  |
| $\text{As}_2\text{S}_3$ | То же                        | » »                  | Нерастворим в конц. $\text{HCl}$ и разбавленной $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворим в конц. $\text{HNO}_3$ при кипячении. Растворим в $\text{Na}_2\text{S}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ с образованием тиосолей. Растворим в $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ с образованием $(\text{NH}_2)_2\text{AsO}_4$ . Растворим в $\text{NaHSO}_4$ , $\text{KCN}$ |  |
| $\text{As}_2\text{S}_5$ | » »                          | » »                  | Осаждается только из сильноокислого ( $\text{HCl}$ ) раствора; из разбавленных растворов выделяется $\text{As}_2\text{S}_5\text{H}$ . Растворимость в кислотах, $\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ аналогична $\text{As}_2\text{S}_3$  |  |

Продолжение

| Формула   | Цвет и характер осадка       | Растворимость в воде | Отношение к растворителям и другим свойствам   | Примечания   |
|-----------|------------------------------|----------------------|--|--|
| $Sb_2S_3$ | Яркооранжевый, коллоидный    | Нерастворим          | Растворим в HCl при концентрации более 1:4; осаждается из растворов HCl и $H_2SO_4$ меньшей концентрации. Растворим в $Na_2S$ , $(NH_4)_2S$ , $NH_4OH + H_2O_2$ в растворах винной и лимонной кислот, особенно в присутствии окислителей. Конц. $HNO_3$ окисляет до трудно растворимой $HsSbO_4$ . | При концентрации HCl 1:4 осаждается черный кристаллический $Sb_2S_3$ . |
| $Sb_2S_5$ | Оранжево-красный, коллоидный | То же                | Осаждается из умеренно кислых (HCl, $H_2SO_4$ ) растворов. Растворим в $(NH_4)_2S$ , $Na_2S$ , $NaOH$ (в последнем случае с образованием оксиосоли).   |  |

## Гидроокиси

|            |                          |             |  |  |
|------------|--------------------------|-------------|--|--|
| $Cu(OH)_2$ | Сине-зеленый, коллоидный | Нерастворим | Легко растворим в разбавленных кислотах. Немного растворим в концентрированных растворах щелочей с образованием $Na_2CuO_2$ (курит), при разбавлении гидроокись выпадает обратно. Не осаждается в присутствии винной, лимонной и других оксикислот. Растворим в $NH_4OH$ . | При продолжительном кипячении разлагается до $CuO$ . |
| $Bi(OH)_3$ | Белый                    | То же       | Осаждается щелочами и $NH_4OH$ . Нерастворим в избытке осадителя. Растворим в кислотах.  | При нагревании желтеет с образованием $BiO(OH)$ .    |
| $Cd(OH)_2$ | Белый, коллоидный        | Нерастворим | Легко растворим в минеральных кислотах, нерастворим в избытке щелочи. Начало осаждения при $pH = 8$ . Не осаждается в присутствии солей $NH_4$ . Растворим в $NH_4OH$ .  |  |

Продолжение

| Формула    | Цвет и характер осадка | Растворимость в воде | Отношение к растворителям и другие свойства   | Примечания   |
|------------|------------------------|----------------------|---|--|
| $Pb(OH)_2$ | Белый                  | Нерастворим          | Легко растворим в кислотах, в избытке щелочей   | $NH_4OH$ осаждает основные соли, нерастворимые в избытке осадителя |
| $Zn(OH)_2$ | То же                  | То же                | Легко растворим в минеральных кислотах, в избытке щелочей. Осаждается при $pH=6,8-8,3$ . Не осаждается в присутствии солей аммония. Растворим в $NH_4OH$ с образованием комплексного иона $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ | —  |
| $Sn(OH)_2$ | » »                    | » »                  | Растворим в кислотах и в избытке $KOH$ , $NaOH$ . Нерастворим в избытке $Na_2CO_3$ или $(NH_4)_2CO_3$ , $NH_4OH$  | —  |
| $Sn(OH)_4$ | » »                    | » »                  | Растворим в кислотах, в избытке щелочей. При стоянии превращается в $H_2SnO_3$ , малорастворимый в кислотах и щелочах   | —  |

## Прочие соединения

|                         |                       |             |  |   |
|-------------------------|-----------------------|-------------|--|---|
| $CaCO_3 \cdot Si(OH)_2$ | Голубой               | Нерастворим | Растворим в кислотах, $NH_4OH$ , в избытке $Na_2CO_3$ с образованием $Na_4[Si(CO_3)_3]$  | — |
| $(C_2Fe(CN)_6)_x$       | Красновато-коричневый | То же       | Нерастворим в $CH_3COOH$ и разбавленных минеральных кислотах, растворим в конц. $NH_4OH$ . Из раствора могут быть выделены желто-зеленые кристаллы состава $[Si(NH_3)_4]_2 Fe(CN)_6$ | — |
| $Si(CNS)_2$             | Черный                | » »         | Неустойчив, разлагается с образованием белого $SiCNS$ при разбавлении или подкислении  | — |

Продолжение

| Формула  | Цвет и характер осадка         | Растворимость в воде     | Отношение к растворителям и другие свойства  | Примечания                                      |
|--|--------------------------------|--------------------------|--|---|
| $\text{Cu} \{ \text{Hg}(\text{CNS})_2 \}$      | Желто-зеленый, кристаллический | Практически нерастворим  | В присутствии $\text{Zn}$ окрашен в фиолетовый цвет. Осаждается при взаимодействии солей $\text{Cu}^{2+}$ и $(\text{NH}_4)_2 \text{Hg}(\text{CNS})_2$                            | —   |
| $\text{Cu}_2\text{I}_2$                        | Белый                          | То же                    | Образуется при действии $\text{KJ}$ на подкисленный раствор соли $\text{Cu}^{2+}$ , с одновременным выделением $\text{I}_2$  | —   |
| $\text{CuHPO}_4$ (состав не вполне определен)  | Голубой                        | » »                      | Образуется при действии $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ в нейтральном растворе на соли меди  | —   |
| $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NONO})_2\text{Cu}$ | Серовато-белый                 | Трудно растворим         | Осаждается купферомом в слабых кислых растворах  | —   |
| Дитизонат $\text{Cu}$                          | —                              | —                        | Раствор дитизона в $\text{CCl}_4$ при встряхивании с подкисленным раствором соли $\text{Cu}$ окрашивается в фиолетовый цвет. В щелочном растворе — красно-бурая окраска          | —   |
| $\text{PbCl}_2$                                | Белый, кристаллический         | Растворим в горячей воде | Растворимость сильно возрастает с увеличением температуры. В конц. $\text{HCl}$ образует растворимое комплексное соединение $\text{H}_2\text{PbCl}_4$                            | —   |
| $\text{PbJ}_2$                                 | Желтый, кристаллический        | Мало растворим           | В горячей воде растворимость возрастает. Растворим в $\text{CH}_3\text{COOH}$ , заметно растворим в избытке $\text{KJ}$ с образованием $\text{K}_2\text{PbJ}_4$                  | —   |
| $\text{PbCrO}_4$                               | То же                          | Нерастворим              | Нерастворим и в растворе $\text{CH}_3\text{COOH}$ , разбавленной $\text{HNO}_3$ , $\text{NH}_4\text{OH}$ . Растворим в 3 н. $\text{HNO}_3$ . $\text{HCl}$ восстанавливает хромат | При кипячении переходит в оранжевую модификацию |
| $\text{PbMoO}_4$                               | » »                            | Нерастворим              | Осаждается из уксуснокислых растворов  | —   |

Продолжение

| Формула          | Цвет и характер осадка | Растворимость в воде    | Отношение к растворителям и другим свойствам   | Примечания |
|------------------|------------------------|-------------------------|--|------------|
| $PbSO_4$         | Белый, кристаллический | Трудно растворим        | Растворим в горячей разбавленной HCl, конц. $H_2SO_4$ , конц. NaOH, в растворах уксусно-винно-лимоннокислого аммония с образованием комплексов   | —          |
| $Pb_2Fe(CN)_6$   | Белый                  | Нерастворим             | Осаждается $K_4[Fe(CN)_6]$ . Нерастворим в разбавленных кислотах   | —          |
| $Pb(CNS)_2$      | То же                  | То же                   | Растворим в избытке KSCN и в $HNO_3$   | —          |
| $Pb_3(PO_4)_2$   | » »                    | Трудно растворим        | Растворим в разбавленной $HNO_3$ , в растворах щелочей, немного в $CH_3COOH$   | —          |
| Дитионат Pb      | —                      | —                       | Раствор дитионата в $CCl_4$ при взаимодействии с нейтральными, аммиачными и слабощелочными растворами, содержащими Pb, окрашивается в кирпично-красный цвет  | —          |
| $PbOCl$          | Белый, хлопьевидный    | Трудно растворим        | Растворим в кислотах   | —          |
| $Pb(OH)CO_3$     | Белый                  | Нерастворим             | Осаждается $Na_2CO_3$  | —          |
| $PbI_2$          | Черный                 | Мало растворим          | Осаждается из концентрированного раствора KI. Растворим в избытке осадителя с оранжевой окраской ( $K_2PbI_4$ ); при разбавлении выпадает $PbI_2$ , при сильном разбавлении — оранжевый осадок $PbO$ | —          |
| $(PbO)_2Cr_2O_7$ | Желтый                 | —                       | Легко растворим в разбавленной $HNO_3$ , нерастворим в щелочах   | —          |
| $PbPO_4$         | Белый                  | Практически нерастворим | Нерастворим в разбавленной $HNO_3$ , растворим в HCl   | —          |

Продолжение

| Формула  | Цвет и характер осадка | Растворимость в воде | Отношение к растворителям и другие свойства   | Примечания |
|--|------------------------|----------------------|---|------------|
| $\text{Bi}(\text{ONONC}_6\text{H}_5)_3$        | Белый                  | Нерастворим          | Купфером осаждается из кислых растворов   | —          |
| $\text{CdCO}_3 \cdot n \text{Cd}(\text{OH})_2$ | То же                  | То же                | Нерастворим в избытке $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , растворим в кислотах   | —          |
| $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$            | » »                    | » »                  | Растворим в минеральных кислотах  | —          |
| $\text{CdHg}(\text{CNS})_4$                    | Белый, кристаллический | » »                  | —   | —          |
| $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$                       | Белый                  | » »                  | Растворим в $\text{HNO}_3$ ; с $\text{NH}_4\text{OH}$ образует темный осадок смеси $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg}$ | —          |
| $\text{Hg}_2\text{J}_2$                        | Желто-зеленый          | Нерастворим          | Растворим в избытке $\text{KJ}$   | —          |
| $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$                      | Красный                | Мало растворим       | Трудно растворим в $\text{HNO}_3$   | —          |
| $\text{HgJ}_2$                                 | Кирпично-красный       | То же                | Растворим в избытке $\text{KJ}$   | —          |
| $\text{NH}_2\text{HgCl}$                       | Белый                  | Мало растворим       | Выпадает при действии $\text{NH}_4\text{OH}$ на соли ртути  | —          |
| $\text{Hg}(\text{SCN})_2$                      | То же                  | То же                | Растворим в избытке $\text{NH}_4\text{SCN}$   | —          |
| $\text{HgCrO}_4$                               | Желтый                 | » »                  | Образуется при действии $\text{K}_2\text{CrO}_4$ на $\text{Hg}^{2+}$  | —          |
| $\text{AgCl}$                                  | Белый                  | Нерастворим          | Растворим в $\text{NH}_4\text{OH}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\text{KCN}$                                   | —          |
| $\text{AgBr}$                                  | Слабоясный             | То же                | То же   | —          |
| $\text{AgJ}$                                   | Желтый                 | » »                  | Растворим в $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , $\text{KCN}$  | —          |
| $\text{AgSCN}$                                 | Белый                  | » »                  | Растворим в избытке $\text{KSCN}$   | —          |
| $\text{Ag}_3\text{PO}_4$                       | Желтый                 | Мало растворим       | Растворим в кислотах, $\text{NH}_4\text{OH}$ , солях аммония  | —          |
| $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$            | Белый                  | То же                | —   | —          |
| $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$            | Кирпично-красный       | » »                  | —   | —          |

Продолжение

| Формула   | Цвет и характер осадка  | Растворимость в воде | Отношение к растворителям и другие свойства  | Примечание |
|---|-------------------------|----------------------|--|------------|
| $ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 3H_2O$                       | Белый                   | Нерастворим          | Растворим в избытке $(NH_4)_2CO_3$ в NaOH, в кислотах  | —          |
| $ZnNH_4PO_4$  | Белый, кристаллический  | То же                | Осаждается фосфатами из нейтральных растворов. Растворим в кислотах, щелочах, $NH_4OH$                           | —          |
| $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$                               | То же                   | » »                  | Осаждается $K_3Fe(CN)_6$ . Нерастворим в разбавленных кислотах, растворим в щелочах                              | —          |
| $ZnHg(CNS)_4$                                       | » »                     | » »                  | В присутствии $Fe^{3+}$ осадок фиолетовый, $Sn$ — фиолетовый, $Co$ — голубой вследствие сопряженного осаждения   | —          |
| $CoZnO_2$   | Зеленый                 | —                    | Зеленое окрашивание при нагревании $Zn(OH)_2$ с $Co(NO_3)_2$   | —          |
| диционат Zn   | —                       | —                    | Раствор дитизона в $CCl_4$ при взаимодействии с нейтральным раствором соли цинка окрашен в пурпурно-красный цвет | —          |
| Соединение метилового фиолетового с роданидом цинка | Фиолетовый              | Нерастворим          | $Zn^{2+} + SCN^- +$ метиловый фиолетовый в слабнокислом растворе   | —          |
| $ZnC_2O_4$  | Белый, кристаллический  | Трудно растворим     | Растворим в избытке $(NH_4)_2C_2O_4$   | —          |
| $Sn_2Fe(CN)_6$                                      | Белый                   | —                    | Растворим в горячем HCl  | —          |
| $As_2AsO_4$   | Желтый                  | Трудно растворим     | Растворим в разбавленной $HNO_3$ и в $NH_4OH$  | —          |
| $As_2AsO_4$   | Красно-бурый            | —                    | То же  | —          |
| $MgNH_4AsO_4$                                       | Белый, кристаллический  | Трудно растворим     | Осаждается магниевой смесью в присутствии избытка $NH_4OH$   | —          |
| $(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$                        | Желтый, кристаллический | То же                | Нерастворим в $HNO_3$ , растворим в $NH_4OH$ и NaOH  | —          |

Продолжение

| Формула   | Цвет и характер осадка | Растворимость в воде | Отношение к растворителям и другие свойства                                       | Примечания |
|---|------------------------|----------------------|---|------------|
| AsCl <sub>3</sub>                                   | Бесцветная жидкость    | Растворим            | $H_3AsO_3 + 3HCl \rightarrow AsCl_3 + 3H_2O$ (улетучивается при нагревании)       | —          |
| AsH <sub>3</sub>                                    | Газ (ядовитый)         | —                    | Образуется при действии водорода <i>in statu nascendi</i> на мышьяк (в растворах) | —          |
| SbOCl   | Белый                  | Мало растворим       | Продукт гидролиза. Легко растворим в винной кислоте. Растворим в HCl              | —          |
| SbJ <sub>3</sub>                                    | Желтый                 | То же                | Выделяется KJ из слабых растворов. Растворим в HCl                                | —          |
| SbH <sub>3</sub>                                    | Газ (ядовитый)         | —                    | Образуется при действии водорода <i>in statu nascendi</i> на сурьму               | —          |
| H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub>                     | Белый                  | Нерастворим          | Выпадает в результате гидролиза. Растворим в винной кислоте                       | —          |
| Соединение метилового фиолетового с хлоридом сурьмы | Фиолетовый             | Мало растворим       | Сильнокислый (HCl) раствор $SbCl_5^-$ + водный раствор метилового фиолетового     | —          |

Породы, вмещающие рудные минералы, могут быть очень разнообразны по составу. Обычно в них преобладают кварц и силикаты, нередко встречаются карбонаты, пирит, минералы-окислы и гидроокислы металлов (особенно железа и марганца).

Большой интерес с точки зрения генезиса, а также промышленного использования представляют сопутствующие элементы, даже при малом их содержании (микрокомпоненты). Из них отметим золото и серебро, часто сопровождающие свинцовые минералы; молибден, иногда сопутствующий меди; кадмий и редкие элементы, встречающиеся в цинковой обманке.

## II. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУД

Большинство соединений рассматриваемых металлов растворяется в кислотах — соляной, азотной или царской водке. Это обстоятельство облегчает разложение навески, производимое в большинстве случаев путем кислотной обработки. Выбор растворителя должен быть произведен с учетом состава породы, для чего необходим предварительный качественный анализ с приближенной количественной оценкой содержания главных компонентов руды.



ТАБЛИЦА 2

## Основные минералы меди, свинца, цинка и кадмия

| Название                    | формула   | Удельный вес | Отношение к нагреванию  | Отношение к растворителям   |
|-----------------------------|---|--------------|---|---|
| Медь самородная             | Cu  | 8,8—8,9      | Окисляется до CuO при нагревании на воздухе   | Растворима в HNO <sub>3</sub> , царской водке, конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , |
| <i>Сульфиды</i>             |   |              |   |   |
| Халькозин (медный блеск)    | Cu <sub>2</sub> S   | 5,5—5,8      | Окисляется до CuO + SO <sub>2</sub> при нагревании на воздухе                                   | Растворим в HNO <sub>3</sub> , царской водке  |
| Ковеллин                    | CuS   | 4,68         | То же   | То же   |
| Борнит                      | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>  | 4,9—5,4      | Окисляется до CuO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub>                            | *   |
| Халькопирит                 | CuFeS <sub>2</sub>  | 4,1—4,3      | То же   | Растворим в HNO <sub>3</sub> , царской водке  |
| Бурнонит                    | 2PbS · Cu <sub>2</sub> S · Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   | 5,7—5,9      | Окисляется до PbO + CuO + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SO <sub>2</sub>                      | То же   |
| Тетраэдрит                  | 3(Cu <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> , Fe, Zn, Hg) <sub>2</sub> S · Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 4,4—5,1      | Окисляется до соответствующих оксидов и SO <sub>2</sub> ; ртуть выделяется                      | *   |
| Галенит                     | PbS   | 7,4—7,6      | Окисляется до PbO + SO <sub>2</sub> при высокой температуре частично образует PbSO <sub>4</sub> | Растворим в HNO <sub>3</sub> , конц. HCl (с выделением H <sub>2</sub> S)              |
| Булажерит                   | 5PbS · 2Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>  | 5,7—6,3      | Окисляется до соответствующих оксидов и SO <sub>2</sub>   | Растворим в HNO <sub>3</sub>  |
| Сфалерит (цинковая обманка) | ZnS   | 3,9—4,1      | —   | Растворим в HCl (с выделением H <sub>2</sub> S), в HNO <sub>3</sub>                   |
| Гресснонит                  | CdS   | 4,9—5        | —   | Растворим в HNO <sub>3</sub>  |

*Оксиды*

|        |  |           |   |  |
|--------|--|-----------|---|--|
| Куприт | $\text{Cu}_2\text{O}$                    | 5,85—6,15 | При накаливании на воздухе окисляется до $\text{CuO}$ | Растворим в конц. $\text{HCl}$ ; при разбавлении и охлаждении — белый осадок $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$            |
| Цинкит | $\text{ZnO}$                             | 5,43—5,7  | —   | Растворим в кислотах   |
| Ганит  | $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ | 4—4,6     | —   | С трудом растворяется в конц. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; сплавляется с бурой или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ |

*Силикаты*

|            |  |           |  |   |
|------------|--|-----------|--|---|
| Виллемит   | $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$                  | 3,89—4,18 | Не изменяется                          | Разлагается $\text{HCl}$ с выделением геля кремневой кислоты                      |
| Каламин    | $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_3$        | 3,40—3,50 | Теряет воду только при красном калении | После прокалывания разлагается $\text{HCl}$ с образованием геля кремневой кислоты |
| Хризоколла | $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 2—2,24    | Теряет воду только при красном калении | Разлагается $\text{HCl}$ без выделения геля кремневой кислоты                     |

*Сульфаты*

|           |   |         |   |  |
|-----------|---|---------|---|--|
| Англезит  | $\text{PbSO}_4$                               | 6,3—6,4 | При прокалывании теряет $\text{SO}_3$ , далее плавится и улетучивается $\text{PbO}$ | Растворим в конц. горячей $\text{HCl}$ , в ацетате аммония |
| Брошантит | $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ | 3,9     | При прокалывании теряет $\text{SO}_3$ и воду, образуя $\text{CuO}$                  | Растворим в кислотах                                       |

| Название         | Формула   | Удельный вес | Отношение к нагреванию                                | Растворение и растворимость   |
|------------------|---|--------------|---|---|
| <i>Карбонаты</i> |   |              |   |   |
| Малахит          | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$             | 3,9—4,03     | Выше $150^\circ$ начинает терять воду и $\text{CO}_2$ | Растворим в кислотах  |
| Азурит           | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$            | 3,77—3,89    | То же   | То же   |
| Церуссит         | $\text{PbCO}_3$                                   | 6,46—6,57    | Диссоциирует при $315—400^\circ$                      | Растворим в $\text{HNO}_3$ , $\text{HCl}$ ; с $\text{H}_2\text{SO}_4$ дает $\text{PbSO}_4$ (мало-растворимый) |
| Смитсонит        | $\text{ZnCO}_3$                                   | 4,3—4,45     | Диссоциирует около $400^\circ$                        | Легко растворим в кислотах  |
| <i>Фосфаты</i>   |   |              |   |   |
| Пироморфит       | $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ | 6,5—7,1      | При прокаливании возгоняется $\text{PbCl}_2$          | Растворим в $\text{HNO}_3$  |
| Крестон          | $\text{Pb}_3\text{O}_4$                           | 5,9—6,1      |   | Растворим в горячей $\text{HCl}$  |

Азотная кислота и царская водка окисляют все сульфидные минералы — простые и сложные — до сульфатов, из которых только сульфат свинца труднорастворим. Азотная кислота (иногда царская водка) переводит в растворимые соли все окисленные минералы рассматриваемых металлов. Таким образом, обработка навески азотной кислотой или смесью ее с соляной является универсальным методом разложения полиметаллических руд.

Сульфидные минералы, не содержащие меди (цинковая обманка, галенит и др.), разлагаются и одной соляной кислотой без окислителя. Если содержание сульфидов, разлагаемых соляной кислотой, высоко, можно начать обработку навески одной соляной кислотой с целью удаления большей части серы в форме сероводорода, а уже потом вводить в раствор азотную кислоту или другой окислитель.

Дальнейший анализ разложенной навески часто требует удаления азотной кислоты, а иногда и соляной, что достигается обработкой раствора серной кислотой с последующим выпариванием. Для полного удаления азотной кислоты нужно нагревать раствор так, чтобы пары серной кислоты выделялись в течение нескольких минут; после этого раствор следует охладить, слегка разбавить его водой (*осторожно!*) и повторить выпаривание. В результате такой обработки все имеющиеся в растворе соли перейдут в сульфаты. Если требуется удаление азотной кислоты, но введение серной кислоты по тем или иным соображениям нежелательно, производят 2—3-кратное выпаривание раствора с соляной кислотой.

Введение серной кислоты достигает и другой цели — выделения свинца из раствора в форме малорастворимого сульфата. Для обеспечения полноты выделения сульфата свинца необходимо понизить его растворимость (0,003 г в 100 мл воды при 0°), что достигается введением в раствор избытка сульфат-ионов или спирта.

Если предварительный анализ руды показал высокое содержание в ней кальция, лучше начать обработку навески одной соляной кислотой. Нерастворившуюся в соляной кислоте часть руды следует обработать царской водкой с дальнейшим введением серной кислоты. Оба раствора (солянокислый и сернокислый) анализируются в дальнейшем раздельно.

При разложении руд, содержащих барий, введение серной кислоты нежелательно.

Следует также учитывать, что если серная кислота и не вводилась в раствор, а обработка навески велась азотной кислотой или царской водкой, некоторое количество сульфат-иона все же будет находиться в растворе за счет окисления сульфидных минералов. Даже при обработке одной соляной кислотой в растворе могут оказаться сульфаты за счет окисления сульфид-иона солями окиси железа, если в руде имелись его соединения.

В специальных случаях целесообразно спекание навески с содой и серой с дальнейшим выщелачиванием спека водой и переводом

в раствор тиосолей мышьяка, сурьмы, молибдена, олова (в остатке оказываются сульфиды, не образующие растворимых тиосолей).

Для определения серы навеску руды разлагают азотной кислотой или царской водкой; при высоком содержании серы навеску спекают с содой и окислителем.

Раздельное определение серы сульфидов, разлагаемых и не разлагаемых соляной кислотой, описано в разделе «Серa».

## СВИНЕЦ

### 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Анализ руд на содержание свинца обычно предусматривает выделение его из раствора в форме малорастворимого сульфата.

В зависимости от состава руды, выделение сульфата свинца проводится либо одновременно с разложением навески руды кислотами, либо из растворов, так или иначе освобожденных от сопутствующих элементов, мешающих анализу.

При выделении сульфата свинца в осадок вместе с ним могут соосаждаться сульфаты бария, стронция, кальция. Если навеска руды разлагалась кислотами с введением серной кислоты, вместе с сульфатами в осадке будут находиться все компоненты руды, не разлагаемые кислотами. При высоком содержании в руде висмута или сурьмы их основные соли также будут частично загрязнять осадок сульфата свинца.

Сульфат свинца растворим в уксуснокислых растворах ацетата аммония или натрия, а также в горячей разбавленной соляной кислоте.

Извлечение сульфата свинца из осадка обработкой растворами ацетатов широко практикуется при аналитическом определении свинца. Полнота извлечения затрудняется в присутствии сульфатов щелочноземельных металлов, при высоком содержании нерастворимого остатка (особенно, если он представлен тонкодисперсным глинистым материалом), а также при наличии в осадке основных солей висмута и сурьмы.

Этим определяют пределы применимости метода выделения сульфата свинца одновременно с разложением навески. Метод этот не рекомендуется при очень высоком содержании в руде глинистого материала, кальциевых минералов (например в карбонатизованных рудах), барита, висмута и сурьмы. В этих случаях при разложении навески серная кислота не вводится. После отделения нерастворимого остатка свинец отделяется от большинства мешающих

элементов осажждением сероводородом, а в дальнейшем переводится в сульфат.

Хорошие результаты получаются при выделении свинца аммиачным раствором перекиси водорода совместно с гидроксидом железа. Этот метод удобен для анализа карбонатных руд (стр. 456).

В качестве ускоренного метода можно рекомендовать разложение навески соляной и азотной кислотами и осаждение свинца в виде хромата из уксуснокислого или слабоазотнокислого раствора.

Электролитическое выделение свинца на аноде в виде двуокиси служит методом не только отделения, но и весового определения его.

Конечное определение свинца может быть выполнено объемным, висковым, колориметрическим или полярографическим методами.

Объемные методы определения основаны на осаждении свинца из уксуснокислого или слабо азотнокислого раствора в форме хромата. Осадок хромата растворяется, и связанный со свинцом хромат-ион определяется тем или иным объемным методом. Эти методы обеспечивают удовлетворительную точность, если содержание свинца составляет не менее 0,3—0,5%.

Весовое определение свинца можно осуществить, взвешивая осадок его сульфата, высушенный или прокаленный при невысокой температуре.

При малом содержании свинца следует предпочесть колориметрические методы определения — рубенатный и косвенный молибдатный.

Полярографический метод определения свинца (стр. 618) удобен для массовых анализов руд.

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

### I. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА

Объемные методы неприменимы при содержании свинца в руде менее 0,2%.

#### Определение свинца при выделении его в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком

Ход анализа. Навеску руды 0,5—2 г помещают в стакан или коническую колбу емкостью 100—150 мл, прибавляют 10—15 мл конц. HCl и кипятят в течение нескольких минут. Затем прибавляют 5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, продолжают нагревание еще несколько минут и вводят в раствор 10—15 мл разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 : 1). Раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты и выдерживают при этой температуре в течение нескольких минут. Далее раствор охлаждают и осторожно вводят в него 2—3 мл холодной воды, после чего повторяют выпаривание. По охлаждении раствор разбав-

ляют водой до объема 100 мл и нагревают, а затем дают в течение 3—4 час. отстаиваться осадку, содержащему сульфат свинца, силикаты, кварц и небольшие количества сульфата кальция.

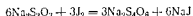
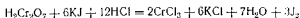
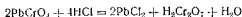
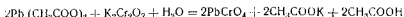
Осадок отфильтровывают через фильтр, уплотненный бумажной массой, и промывают холодным 1% раствором  $H_2SO_4$ . Затем смывают осадок с фильтра в стакан, в котором производилось осаждение, приливают 50 мл 15% раствора  $CH_3COONH_4$  или  $CH_3COONa$ , подкисленного уксусной кислотой, и нагревают раствор почти до кипения в течение часа.

Горячий раствор фильтруют через тот же фильтр и промывают осадок горячим 2% раствором  $CH_3COONH_4$  до исчезновения реакции на свинец в промытых водах (проба с сероводородной водой). Если содержание свинца в руде высоко или нерастворимый остаток велик, следует повторить обработку отфильтрованного осадка новой порцией (15—20 мл) 15% раствора  $CH_3COONH_4$ . После этого раствор разбавляют до 200 мл водой, нагревают до кипения, прибавляют 10—15 мл 10% раствора  $K_2Cr_2O_7$ , кипятят, пока осадок не станет оранжевым, и оставляют стоять в течение часа; если содержание свинца очень мало, рекомендуется оставлять раствор на ночь.

Далее осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной уксусной кислотой, до полного обесцвечивания бумаги фильтра. Фильтрату дают постоять; если заметен небольшой осадок хромата свинца, его отфильтровывают и промывают так же, как и основной осадок. Осадок хромата свинца растворяют на фильтре в 50—60 мл горячего раствора «хлоридной смеси» (стр. 453), прибавляемой порциями по 5—10 мл (каждой порции дают стечь, прежде чем прибавлять новую).

По окончании растворения осадка фильтр промывают горячей водой до исчезновения желтой окраски. Раствор охлаждают, прибавляют 1—2 г  $KJ$  и титруют выделившийся вод раствором тиосульфата натрия до слабожелтой окраски; затем вводят 2—3 мл раствора крахмала и продолжают титрование до перехода окраски из сине-фиолетовой в зеленую или зеленоватую.

В основе метода лежат следующие реакции:



Таким образом, эквивалент свинца равен  $1/3$  его атомного веса или 69,1 и, следовательно, 1 мл 0,1 н. раствора  $Na_2S_2O_3$  отвечает 0,00691 г  $Pb$ .

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\% Pb = \frac{VN \cdot 69,1 \cdot 100}{1000a} = \frac{VN \cdot 6,91}{a} = \frac{VT \cdot 100}{a}$$

где  $V$  — объем израсходованного раствора тиосульфата натрия, мл;

$N$  — нормальность раствора тиосульфата натрия;

69,1 — эквивалент свинца;

$T$  — титр раствора тиосульфата натрия по свинцу ( $T = \frac{N \cdot 69,1}{1000}$ );

$a$  — навеска руды, г.

Другой вариант объемного метода определения свинца [34] предусматривает восстановление хромат-иона титрованным раствором соли Мора. При содержании свинца в руде более 1% этот метод дает удовлетворительную точность.

Осадок хромата свинца, полученный описанным выше методом, растворяют в «хлоридной смеси». Раствор разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 10 мл конц. HCl и приливают из бюретки титрованный раствор соли Мора до исчезновения желтой окраски. После этого вводят небольшой избыток (2—3 мл) раствора соли Мора. Этот избыток оттитровывают 0,1 н. раствором  $K_2Cr_2O_7$ , в присутствии 4—5 капель 0,1% раствора фенолантрапиновой кислоты, до перехода зеленой окраски в розовую.

Вместо фенолантрапиновой кислоты в качестве индикатора можно воспользоваться дифениламином (1% раствор в концентрированной серной кислоте), но в этом случае в раствор перед титрованием избытка соли Мора необходимо ввести 3—5 мл  $H_3PO_4$ , чтобы понизить окислительный потенциал системы  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и не дать возможности дифениламину окислиться (посинеть) ранее достижения эквивалентной точки.

Содержание свинца вычисляют по формуле

$$\%_{Pb} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 69,1 \cdot 100}{1000a} = \frac{(V_1 N_1 - V_2 N_2) 6,91}{a}$$

где  $V_1$  — объем израсходованного раствора соли Мора, мл;

$N_1$  — нормальность раствора соли Мора;

$V_2$  — объем раствора бихромата калия, израсходованного на обратное титрование, мл;

$N_2$  — нормальность раствора бихромата калия,

69,1 — эквивалент свинца;

$a$  — навеска руды, г.

### Реактивы

1. *Хлоридная смесь.* Насыщенный при комнатной температуре раствор хлорида натрия фильтруют и на каждый литр его прибавляют 150 мл воды и 100 мл конц. HCl.

2. *Тиосульфат натрия* — 0,1 н. и 0,05 н. растворы. Титр раствора лучше устанавливать по навеске чистого свинца или стандартного образца руды в условиях данного метода определения. Если титр раствора тиосульфата натрия установлен по меди, то для пересчета на свинец его умножают на 1,086.

3. *Соль Мора.* 40 г кристаллической соли  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  растворяют в 200 мл воды, к которой добавлено 25 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:1); полученный раствор разбавляют водой до 1 л.

Нормальность раствора следует устанавливать или проверять в день приготовления его. Для этого в 2—3 колбочки вливают по 10 мл раствора соли Мора, разбавляют водой, подкисленной серной кислотой, прибавляют индикатор и титруют раствором бихромата калия.



Нормальность раствора соли Мора

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

где  $V_1$  — объем раствора соли Мора, мл;

$V_2$  — объем раствора бихромата калия, мл;

$N_2$  — нормальность раствора бихромата калия

4. *Бихромат калия* — 0,1 н. раствор. Рекомендуется установить титр раствора бихромата калия по химически чистому свинцу или стандартному образцу свинцовой руды

### Ускоренные хроматные методы определения свинца

Методы основаны на осаждении хромата свинца из кислых растворов без предварительного выделения свинца в виде сульфата. Осаждение производят в уксуснокислом или азотнокислом растворе. Если нерастворимый остаток невелик, его не отфильтровывают.

**Осаждение свинца в уксуснокислом растворе** [34, 4]. Свинец осаждают в виде хромата в уксуснокислом растворе при  $\text{pH} = 2-3$ . Железо, мешающее определению, связывают лимонной кислотой. Метод пригоден при содержании железа в руде не выше 10—20%. Большие количества кремнезема и наличие барита определению не мешают. Руда не должна содержать растворимых соединений бария, так как хромат бария при  $\text{pH} = 2-3$  также осаждается.

Навеску руды 0,3—1 г обрабатывают в конической колбе 10 мл конц.  $\text{HCl}$ , кипятят в течение 5—10 мин. для удаления сероводорода, добавляют 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и выпаривают почти досуха. Затем добавляют 5 мл конц.  $\text{HCl}$  и повторяют выпаривание. По охлаждении вновь прибавляют 5 мл  $\text{HCl}$ , 2 г  $\text{NaCl}$ , 60—70 мл воды и нагревают до растворения образовавшегося хлорида свинца. Раствор слегка охлаждают, добавляют 10—15 мл 10% раствора лимонной кислоты<sup>1</sup> и нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции по лакмусу.

Нейтрализацию раствора аммиаком можно более успешно осуществить в присутствии 3—5 капель раствора хлорида меди до перехода желто-зеленой окраски в сине-зеленую или бурую. После этого подкисляют раствор уксусной кислотой и прибавляют избыток ее в 5 мл, нагревают до кипения и приливают 20—25 мл горячего 10% раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Определение заканчивают, как описано выше (стр. 452).

**Осаждение свинца в азотнокислом растворе** (бариево-хроматный метод). С. Ю. Файнберг с сотрудниками [34, 12] был предложен ускоренный метод определения свинца, основанный на его осаждении в виде хромата в разбавленном (примерно 2%) растворе азотной кислоты. Присутствие больших количеств бария и кальция не мешает определению. Аналитическая практика показала, однако, что метод этот пригоден не во всех случаях. Большие количества

<sup>1</sup> Заменить лимонную кислоту винной не рекомендуется.

железа искажают результаты. Наиболее существенным является влияние сульфат-иона, образующегося за счет окисления сульфидов азотной кислотой или входившего в состав пробы; при этом вместе с хроматом свинца осаждается и его сульфат.

Как показали исследования В. Г. Сочеванова и М. А. Понемунской [11], при добавлении избытка хлорида бария серная кислота удаляется в виде сульфата бария, не содержащего свинец. Эти данные подтверждаются опытом лаборатории ВСЕГЕИ.

Определение проводят следующим образом. Навеску руды 0,5—1,0 г смачивают водой, добавляют 20—30 мл HCl (1:1) и кипятят в течение 20 мин.; затем прибавляют 5 мл 10% раствора BaCl<sub>2</sub> и кипятят еще 5 мин.

Если нерастворимый остаток невелик и не имеет темных включений (пирит), его можно не отфильтровывать. Если же проба содержит пирит (тяжелые темные частицы) или нерастворимый остаток велик, солянокислый раствор фильтруют горячим, осадок промывают горячей водой сначала декантацией, а потом на фильтре до полного отмывания свинца.

Полученный солянокислый раствор выпаривают до объема 2—3 мл, добавляют 5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, нагревают, закрыв стакан стеклом, до прекращения выделения окислов азота, после чего выпаривают до получения влажной массы солей. К остатку добавляют 1,5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, 5—10 мл воды, нагревают до растворения солей и темных частиц основных солей железа, разбавляют до 100 мл водой, нагревают до кипения, осаждают 10% раствором K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и заканчивают определение, как указано на стр. 452.

### Специальные случаи анализа

**Определение свинца в рудах, содержащих большие количества силикатов.** При наличии больших нерастворимых остатков не следует выделять свинец в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком, так как в последующем не удастся полностью перевести сульфат свинца в раствор кипячением с ацетатом аммония или обработкой соляной кислотой. Если из данной навески определяют только свинец, удобнее всего выделять его бариево-хроматным методом. Если определяются и другие элементы (медь, цинк), навеску разлагают соляной и азотной кислотами, не вводя серной. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают кипящим 10% раствором HCl, а затем кипящей водой. К фильтрату приливают 10—15 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), выпаривают до появления густых паров и определяют свинец, как описано выше.

**Определение свинца в рудах, содержащих большие количества карбоната кальция.** В рудах, содержащих большие количества щелочноземельных металлов, не следует применять выпаривание с серной кислотой, так как сульфаты этих металлов затрудняют выпаривание и мешают полному извлечению свинца. В этих случаях могут

быть применены ускоренные хроматные методы. Хорошие результаты дает метод выделения свинца раствором аммиачной перекиси водорода,<sup>1</sup> разработанный лабораторией ВСЕГЕИ.

По этому методу свинец осаждается количественно вместе с гидроокисью железа в виде красно-желтого, частично кристаллического осадка не вполне выясненного состава. Метод применим при любом содержании кальция и бария. Нерастворимый остаток можно не отфильтровывать. Фильтрат от осадка свинца можно использовать для определения меди и цинка.

Определение выполняется следующим образом. В стакан емкостью 150—200 мл помещают навеску 0,3—1 г, приливают 10 мл конц. HCl и кипятят в течение 10 мин., после чего добавляют 50—70 мл горячей воды и нагревают до кипения. В большинстве случаев свинец полностью переходит в раствор при обработке одной соляной кислотой. При поступлении нового типа руд все же следует испытать их на полноту извлечения свинца. Если свинец полностью не извлекается, после обработки соляной кислотой добавляют 3—5 мл HNO<sub>3</sub>, нагревают под стеклом до прекращения выделения окислов азота, затем выпаривают до небольшого объема, разбавляют водой и нагревают до кипения.

К горячему раствору при перемешивании постепенно прибавляют раствор аммиачной перекиси водорода до выпадения гидроокисей, затем добавляют избыток в 5—10 мл. Осадок оставляют на 1—2 часа, отфильтровывают, промывают холодной водой, растворяют и определяют свинец объемным или колориметрическим методом.

Если из этой же навески определяют медь и цинк, осадок от раствора аммиачной перекиси водорода следует переосадить.

**Определение свинца в рудах, содержащих барит.** В присутствии барита нельзя применять отделение свинца выпариванием с серной кислотой, так как при нагревании с концентрированной серной кислотой сульфаты свинца и бария переходят в раствор и при последующем разбавлении выделяются совместно; из выделившегося осадка свинец нельзя полностью извлечь ни ацетатом аммония, ни соляной кислотой.

Удовлетворительные результаты даст ускоренный барнево-хроматный метод, а также метод выделения свинца раствором аммиачной перекиси водорода. Ацетатно-хроматный метод применим при отсутствии растворимых соединений бария и невысоком содержании железа.

Классическим методом для баритсодержащих руд считается следующий. Навеску разлагают азотной или соляной кислотами без введения серной кислоты. Нерастворимый остаток, содержащий барит, отфильтровывают и промывают кипящей водой, подкисленной соляной кислотой. Если руда не содержит растворимых соеди-

<sup>1</sup> Для получения раствора аммиачной перекиси водорода смешивают 20 мл воды, 20 мл 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и 40 мл конц. раствора NH<sub>4</sub>OH. Применяется свежеприготовленный реактив.

нений бария, фильтрат можно далее перевести в сернокислый выпариванием с серной кислотой и определить свинец обычными методами. В присутствии растворимых солей бария введение избытка серной кислоты ведет к соосаждению свинца с барием. В этих случаях свинец осаждают сероводородом из солянокислого раствора и далее определяют весовым, объемным или колориметрическим методом.

Следует учитывать, что в баритовых рудах небольшая часть свинца обычно связана с баритом и не извлекается кислотами. Так, проведенное В. Г. Сочевановым [11] исследование нерастворимых остатков после разложения баритовых руд кислотами показало присутствие в них свинца в количестве до 0,1%.

Для определения свинца в нерастворимых остатках последние сплавляют с содой и выщелачивают сплав водой; остаток от водной вытяжки растворяют в соляной кислоте и выделяют свинец сероводородом.

Крайняя длительность метода заставляет ограничивать его применение полными анализами и анализами повышенной точности.

**Определение свинца в рудах, содержащих сурьму и висмут.** При выделении свинца в виде сульфата сурьма и висмут частично осаждаются вместе с ним. Разделение свинца и висмута описано в разделе «Висмут и его руды». В присутствии сурьмы ее осаждают вместе со свинцом сероводородом и разделяют сульфидом натрия. Можно также разложить навеску сплавлением с содой и серой (стр. 572). В случае анализа сурьмяно-свинцовых минералов хорошие результаты дает выделение сурьмы сероводородом при концентрации соляной кислоты 1 : 5 (стр. 594).

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЕГО В ВИДЕ СУЛЬФАТА

Весовой метод применяют при содержании свинца ниже 0,2—0,3%, когда объемные методы недостаточно надежны. Весовым методом пользуются также для определения больших количеств свинца при полных анализах минералов и при единичных контрольных анализах.

В зависимости от состава руды применяют два метода ее разложения: либо выделяют свинец в форме сульфата вместе с нерастворимым остатком, либо разлагают руду так, чтобы свинец остался в растворе. В первом случае нерастворимый остаток, содержащий сульфат свинца, отфильтровывают, извлекают свинец ацетатом аммония или соляной кислотой и из уксуснокислого раствора сероводородом выделяют сульфид свинца. Во втором случае раствор переводят в солянокислый и осаждают сульфид свинца при концентрации соляной кислоты 0,5 : 100.

Осадок сульфида свинца по отстаивании отфильтровывают, промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой,

затем растворяют в разбавленной азотной или горячей соляной кислоте, добавляют 5—10 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Если раствор при этом потемнеет, добавляют 2—3 капли  $HNO_3$  и снова нагревают до появления паров. Обработку повторяют до получения бесцветного раствора и белого осадка сульфата свинца. По охлаждении добавляют 20—40 мл воды, нагревают раствор до кипения, вновь охлаждают<sup>1</sup> и через 3—4 часа отфильтровывают сульфат свинца.

Осадок промывают холодной 1%  $H_2SO_4$ , помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно высушивают и озоляют при возможно более низкой температуре. К остатку прибавляют 1—2 капли конц.  $HNO_3$ , выпаривают, затем прибавляют 1—2 капли  $H_2SO_4$  (1 : 1), нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты и прокалывают при 300—400° (на краю муфеля или на горелке).

Еще лучше фильтровать осадок через взвешенный тигель с пористым дном. Осадок промывают 1%  $H_2SO_4$ , затем спиртом и сушат при 120—130°.

Для пересчета  $PbSO_4$  на свинец вес осадка умножают на 0,6832.

### 3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Этот метод находит применение при полных анализах, особенно в тех случаях, когда введение серной кислоты нежелательно. Он удобен при анализе медных минералов и руд, не содержащих значительных количества висмута, сурьмы и мышьяка. Выделение свинца на аноде может быть объединено с выделением меди на катоде.

Ртуть, мышьяк и фосфор препятствуют полному выделению свинца; серебро и висмут (а также марганец, мышьяк и сурьма) загрязняют осадок на аноде.

Анализируемый раствор не должен содержать хлоридов. Поэтому, если при разложении применялась соляная кислота, ее удаляют повторным выпариванием с азотной.

При больших количествах свинца осадок иногда недостаточно плотно держится на аноде. Поэтому рекомендуется применять в качестве анода чашки с матовой поверхностью; при малом количестве свинца можно пользоваться и сетчатым анодом.

Ход анализа. Электролиз ведется из азотнокислого раствора, не содержащего хлоридов. Объем раствора 100—150 мл, содержание свободной азотной кислоты 10% (по объему). Анодом служит чашка. Катод — сетчатый или дисковый. Сила тока 1,5—1,8 а, напряжение 2,5—3 в, температура 70—80°. Перемешивание раствора не рекомендуется [34], так как оно резко ведет к частичному растворению меди, а иногда и свинца. Продолжительность электролиза 35—40 мин.

Если из этого же раствора осаждают медь, то для полного ее выделения указанная кислотность раствора слишком велика. В этом случае после выделения свинца, не прерывая тока, добавляют 2—3 мл  $H_2SO_4$  (для получения более плотного осадка меди) и осторожно, по стенкам приливают 20 мл 10% раствора  $NH_4OH$ ; электролиз продолжают до полного выделения меди.

По окончании электролиза, не прерывая тока, сливают раствор сифоном и промывают электроды водой. Выключают ток, окончательно промывают элек-

<sup>1</sup> Для более полного выделения свинца полезно добавить 10—20 мл спирта.

троли водой, затем спиртом, сушат анод при 180° и взвешивают двуокись свинца. Для пересчета на свинец вес двуокиси свинца умножают на 0,8662.<sup>1</sup>

Если осадок двуокиси свинца очень мал, определение заканчивают колориметрическим методом. В присутствии висмута, мышьяка или марганца, которые могут загрязнять осадок двуокиси свинца, лучше растворить последний в небольшом количестве азотной кислоты (1:1) с несколькими каплями перекиси водорода и закончить определение объемным методом.

#### 4. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СВИНЦА

По опыту лаборатории ВСЕГЕИ наиболее удобным методом определения малых количеств свинца является видоизмененный нами рubeанатный метод, разработанный К. Б. Яцимирским и Ф. Д. Кашириной [14] для анализа металлов. Метод этот позволяет работать с малыми навесками, является достаточно скорым и простым по выполнению и дает возможность определять 0,003—0,5 мг Pb в 50 мл раствора.

Косвенный молибдатный метод значительно сложнее, но не требует применения дорогих или дефицитных реактивов.

#### Рубеанатный метод

В щелочной среде свинец образует с рubeановодородной кислотой ( $H_4C_2N_2S_2$ ) интенсивно окрашенное в желтый цвет малорастворимое соединение, которое медленно разлагается с образованием сульфида. Прибавление желатины в качестве защитного коллоида [36] повышает устойчивость окраски до 8—10 час., что расширяет границы применения метода и позволяет производить массовые анализы способом стандартных серий.

Определению мешают железо, медь, цинк, никель, кобальт, марганец, кадмий, хром; поэтому свинец предварительно выделяют в виде сульфата.

**Ход анализа.** Навеску 0,3—0,5 г разлагают кислотами и выделяют свинец в виде сульфата. Осадок растворяют в нескольких миллилитрах горячей соляной кислоты (1:1).

При анализе карбонатных или баритовых руд навеску разлагают без введения серной кислоты и выделяют свинец раствором аммиачной перекиси водорода. Осадок растворяют в соляной кислоте и выпаривают раствор с серной кислотой до появления паров, чтобы отделить свинец от железа и других примесей. Отфильтрованный и промытый осадок сульфата свинца растворяют в горячей соляной кислоте (1:1).

Полученный тем или иным путем солянокислый раствор упаривают до объема 1—2 мл, добавляют 10—20 мл горячей воды и нагревают до кипения. По охлаждению переносят раствор в мерную колбу емкостью 50—100 мл и разбавляют водой до метки. Из полу-

<sup>1</sup> Весовое определение свинца в виде  $PbO_2$  не следует применять при высоком содержании свинца, так как состав осадка не вполне постоянен.

ченного раствора отбирают аликвотную часть, отвечающую содержанию свинца 0,003—0,5 мг, нейтрализуют 1 н. раствором КОН и переносят в колориметрическую пробирку или цилиндр Эггерца емкостью 50 мл. К раствору прибавляют 5 мл 0,5% свежеприготовленного раствора желатины, 2,5 мл 1 н. раствора КОН, разбавляют водой почти до метки и добавляют 0,6 мл 0,25% раствора рубеоноводородной кислоты. Окраску, максимум интенсивности которой достигается через 2—3 мин., сравнивают с окрасками серии стандартных растворов, которые готовят одновременно с пробой.

В колориметрические пробирки вливают отмеренные количества стандартного раствора свинца,<sup>1</sup> затем приливают растворы желатины, щелочи, воду и рубеоноводородную кислоту в тех же количествах и в той же последовательности, как при анализе пробы. Через несколько минут производят сравнение окрасок.

### Косвенный молибдатный метод

Метод основан на выделении молибдата свинца из уксуснокислого раствора и последующем колориметрическом определении молибдена после растворения осадка в разбавленной серной кислоте.

С помощью этого метода можно определять свинец при содержании его 0,1—0,5 мг в 100 мл раствора.

**Ход анализа.** Выделенный тем или иным путем свинец переводят в уксуснокислый раствор, содержащий 1—2 мл свободной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Раствор, имеющий объем 30—40 мл, нагревают до кипения, приливают 5—10 мл 0,5% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и кипятят до свертывания осадка (5—10 мин.). Осадок отфильтровывают через тампон из беззольной бумажной массы, вложенный в маленькую воронку, промывают 5—6 раз горячей водой, подкисленной уксусной кислотой, и растворяют в горячей разбавленной серной кислоте (1:9), наливая ее небольшими порциями на фильтр.

Раствор собирают в стакан, в котором производилось осаждение, охлаждают до комнатной температуры и переводят в цилиндр с притертой пробкой емкостью 100 мл. К раствору добавляют роданид аммония и хлорид олова и определяют молибден по оранжевой окраске комплексного соединения (стр. 804). Если количество свинца превышает 0,5 мг, отбирают аликвотную часть раствора и разбавляют серной кислотой (1:9).

По количеству молибдена вычисляют содержание свинца. Переводный множитель — 2,158.

Удобно пользоваться стандартным раствором, отвечающим содержанию 0,2 мг Pb в 1 мл. Для его приготовления 0,1390 г  $\text{MoO}_3$  растворяют при нагревании в 10 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Раствор разбавляют водой до 1 л. 1 мл этого раствора содержит 0,0926 мг Mo и соответствует 0,20 мг Pb. При от-

<sup>1</sup> Стандартные растворы свинца готовят растворением чистого свинца в азотной кислоте. Применяют растворы, содержащие 0,01—0,3 г Pb в 1 л.

существенно химически чистой трехокиси молибдена можно приготовить стандартный раствор, растворив навеску молибдата аммония. Титр раствора устанавливается весовым методом (осаждением и взвешиванием молибдата свинца см стр. 810).

## МЕДЬ

### I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Анализ руд на содержание меди обычно требует предварительного ее выделения.

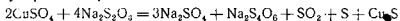
Разложение навески, как правило, производится обработкой ее азотной кислотой или царской водкой. Для последующего выделения меди из полученного раствора азотную кислоту надо удалить выпариванием раствора с серной кислотой или многократным выпариванием с соляной кислотой. Нерастворимый остаток должен быть отфильтрован после удаления азотной кислоты.

Свинец обычно осложняет выделение меди из раствора, поэтому в случае присутствия свинца желательно его выделение в форме сульфата.

Из полученного тем или иным путем соляно- или серноокислого раствора медь выделяется чаще всего в форме сульфида.

Сульфид меди может быть выделен сероводородом количественно как из солянокислого, так и из серноокислого растворов при высокой их кислотности. Обычно, однако, осаждение меди производится из умереннокислых растворов вместе с другими металлами, осаждаемыми сероводородом. Для отделения мышьяка и сурьмы осадок сульфидов обрабатывают раствором сульфида натрия, переводящего их в растворимые тиосульфиды. Замена сульфида натрия сульфидом аммония недопустима, так как при этом медь частично переходит в раствор.

Легко достигается выделение меди из слабокислых растворов тиосульфатом натрия



Осадок сульфида меди может быть загрязнен свинцом (если он не отделялся), мышьяком, сурьмой, висмутом. При дальнейшем сжигании осадка большая часть мышьяка и сурьмы удаляется. Оставшаяся их часть, равно как и другие примеси, не мешает последующему определению меди.

Электролитическое выделение меди из серноокислого или азотнокислого раствора позволяет объединять операции выделения меди и конечного ее определения по привесу катода. Выделение осуще-

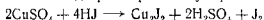


ствляется либо обычным электролизом с внешним источником приложенного напряжения (аккумулятором), либо внутренним электролизом без внешнего источника тока. Электролитическое выделение меди может быть осуществлено лишь при отсутствии в растворе других ионов, осаждаемых на катоде.

К электролитическим методам примыкает метод выделения меди путем цементации на поверхности металла с более высоким отрицательным электродным потенциалом (цинка, алюминия, железа и т. д.). Примеры удаления меди этим методом можно найти в разделах «Олово и его руды» и «Цинк».

Отметим далее метод выделения меди, предварительно восстановленной до одновалентной, осаждением ее солью Рейнке. Этот метод является наиболее специфичным и позволяет количественно осадить медь в присутствии любых катионов (кроме ртути, серебра и таллия, осаждаемых вместе с медью); осаждению не мешает присутствие винной и щавелевой кислот. Осаждение меди солью Рейнке в кислом растворе (при концентрации кислоты не более 3 н.) протекает количественно, и образующийся осадок может быть взвешен.

Наиболее распространенным методом определения меди является объемный иодометрический метод, основанный на восстановлении окисной меди до закисной иод-ионом и последующем титровании выделившегося иода раствором тиосульфата натрия



Определение выполняют в серноуксусном или уксуснокислом растворе, получаемом растворением предварительно выделенного осадка сульфида меди. Определению мешают окислители, в том числе и соли окисного железа, восстанавливающиеся иод-ионом с выделением элементарного иода. Мешают также висмут, дающий окрашенное соединение  $\text{K}[\text{BiI}_4]$ , мышьяк и сурьма, если они находятся в трехвалентной форме; пятивалентные мышьяк и сурьма мешают определению лишь при высокой кислотности раствора.

Экспрессное определение меди без отделения нерастворимого остатка и мешающих примесей, а также без предварительного выделения меди представляет особый интерес. После разложения навески раствор переводится в серноуксусный и нейтрализуется аммиаком; железо связывается фтор-ионом в комплексе  $(\text{FeF}_6)^{3-}$ , а мышьяк и сурьма переводятся в пятивалентные соединения. Восстановление меди иод-ионом производится в слабнокислом растворе, т. е. в условиях, в которых пятивалентные мышьяк и сурьма не восстанавливаются. Мешают высокие содержания никеля и кобальта: в их присутствии необходимо выделение меди в форме сульфида.

Объемные методы определения меди используют в тех случаях, когда содержание меди в руде превышает 0,1 %.

При малом содержании меди определение производят весовым или колориметрическим методом.

Весовое определение меди в форме окиси после прокаливании сульфидного осадка может быть применено лишь при малом количестве осажденной меди (порядка 10—20 мг).

Весовое определение с помощью соли Рейнке может быть рекомендовано в качестве контрольного для количеств меди в анализируемом растворе порядка 1—5 мг.

Для определения небольших количеств меди наиболее скорым и точным методом является полярографический (стр. 606).

## II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

### 1. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

#### Выделение меди тиосульфатом натрия и определение ее иодометрическим методом

Метод пригоден при содержании меди в руде не менее 0,1% и отсутствии больших количеств молибдена, мышьяка, сурьмы и висмута.

Существует ряд вариантов этого метода: восстановление меди иодидом калия в уксуснокислом растворе, восстановление меди иодидом калия в сернокислом растворе и восстановление меди смесью иодида и роданида калия. Во всех случаях выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия.

При восстановлении соли окисной меди смесью иодида и роданида калия достигается более четкое установление эквивалентной точки и уменьшается расход иодида калия. Роданид закисной меди менее растворим, чем ее иодид, поэтому при избытке роданид-иона равновесие реакции  $\text{Cu}_2\text{J}_2 + 2\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Cu}_2(\text{SCN})_2 + 2\text{KJ}$  сдвигается вправо. Восстановление соли окисной меди смесью иодида и роданида калия можно проводить в сернокислом или солянокислом растворе, но не в уксуснокислом, так как при низкой концентрации водородных ионов имеет место восстановление окисной меди роданид-ионом.

Наилучшим из всех указанных вариантов является метод перевода прокаленной окиси меди в сернокислый раствор, с последующим иодометрическим определением в присутствии роданида.

**Ход анализа.** Первый вариант. Навеску руды 1—2 г разлагают царской водкой с последующим добавлением серной кислоты и выпариванием до появления паров ее. По охлаждении раствора его разбавляют водой, отфильтровывают нерастворимый остаток и сульфат свинца.

Сернокислый раствор нейтрализуют до слабокислой реакции содой или аммиаком и вводят в него разбавленную серную кислоту (1:2) с таким расчетом, чтобы раствор содержал 3—5% свободной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>1</sup> Общий объем раствора не должен превышать 150—

<sup>1</sup> Меньшая концентрация кислоты может обусловить осаждение вместе с  $\text{Cu}_2\text{S}$  сульфидов, осаждающихся из слабокислых растворов.

200 мл. Раствор нагревают и прибавляют к нему горячий 10% раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Прибавление тиосульфата натрия ведут малыми порциями до обесцвечивания раствора (восстановление трехвалентного железа), а затем добавляют еще 5—6 мл избытка его. Раствор кипятят до полного просветления жидкости над осадком, сразу же после этого фильтруют горячим и промывают горячей водой до отрицательной реакции на железо [проба с  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ].

Далее фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, высушивают и прокалывают при невысокой температуре (темнокрасное каление муфеля). В этих условиях сгорает сера, улетучивается мышьяк, а медь превращается в окись. Сжигание осадка и последующую обработку остатка кислотой, а затем аммиаком следует проводить даже в том случае, если осадок от тиосульфата натрия имеет белый или желтоватый цвет, так как большие количества серы маскируют присутствие меди.

Прокаленный осадок переносят в небольшой стакан или колбочку и растворяют в 5—7 мл разбавленной  $\text{HNO}_3$  (1:1); надо растворить также частицы осадка, которые могли остаться в тигле. По растворении осадка раствор выпаривают почти досуха, прибавляют 10—15 мл воды и по каплям раствор аммиака до появления синей окраски аммиака меди. Затем раствор нагревают до исчезновения запаха аммиака. При этом выделяется осадок, состоящий из основной соли меди и ее гидроокиси, частично разлагающийся (чернеющий). Осадок растворяют при непродолжительном нагревании в 5—6 мл разбавленного раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1:1). Раствор разбавляют 10—15 мл воды и по охлаждению прибавляют к нему 1—2 г КJ. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия (сначала без индикатора). Когда раствор станет бледножелтым, прибавляют 5 мл раствора крахмала и заканчивают титрование. Оттитрованный раствор должен оставаться бесцветным в течение 3—4 мин.<sup>1</sup>

Второй вариант. Осадок окиси меди, полученный прокалыванием выделенного сульфида меди, растворяют в 8 мл смеси кислот [34]<sup>2</sup> и выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. По охлаждению к раствору прибавляют 15 мл холодной воды, 1—2 г КJ и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата натрия.

Этот вариант проще и дает не менее точные результаты.

Третий вариант. К серникокислому или селеникокислому раствору соли меди прибавляют 20 мл смеси иодида и роданида калия

**!** Быстрое возобновление синей окраски может объясняться недоброкачественностью крахмала, чрезмерным разбавлением (объем раствора не должен превышать 60 мл) и высокой концентрацией солей аммония. Для предотвращения последнего источника ошибок следует оставлять поменьше азотной кислоты при выпаривании и полнее удалять аммиак перед введением уксусной кислоты.

<sup>2</sup> Смесь кислот готовят следующим образом: растворяют 60 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в 300 мл воды, охлаждают, прибавляют 350 мл конц.  $\text{HCl}$ , снова охлаждают и вводят 100 мл конц.  $\text{HNO}_3$ .

и тотчас же титруют выдслившийся иод раствором тиосульфата натрия, добавляя под конец крахмал до исчезновения фиолетовой окраски. Осадок оттитрованной пробы имеет грязно-белый или грязно-фиолетовый цвет.

Содержание меди вычисляют по формуле

$$\% \text{ Cu} = \frac{VT100}{1000a} = \frac{VT}{10a}$$

где  $V$  — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование иода, мл;

$T$  — титр раствора тиосульфата натрия по меди;

$a$  — навеска руды, г.

#### Реактивы

1. *Тиосульфат натрия* — 0,05 н. и 0,1 н. растворы. Титр устанавливают по навеске электролитической меди в условиях применяемого метода.

2. *Смесь иодида и роданида калия* (или аммония) 125 г KSCN (или 100 г NH<sub>4</sub>SCN) и 25 г KI растворяют в 500—600 мл воды. Раствор разбавляют водой до 1 л.

Роданид калия или аммония следует испытать на присутствие восстановителей, окисляемых иодом [34]. Для этого 20 мл 0,1 н. раствора иода разбавляют 40 мл воды, подкисляют 5 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) и титруют 0,05—0,1 н. раствором Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. К другой порции раствора иода (20 мл) прибавляют 20 мл воды, 20 мл смеси иодида и роданида, подкисляют и титруют, как первый раствор. Если на титрование второго раствора идет меньше тиосульфата натрия, это свидетельствует о наличии восстановителя в смеси роданида и иодида. Если разница между двумя титрованиями не превышает 0,3—0,4 мл 0,1 н. раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, раствором можно пользоваться, вводя поправку.

#### Выделение меди сероводородом и определение ее водометрическим методом

Выделение меди сероводородом производится в том случае, если медь нужно определить в ходе полного анализа руды; его следует предпочесть выделению тиосульфатом натрия также при малом содержании меди.

**Ход анализа.** Навеску руды разлагают кислотами (стр. 463). В тех случаях, когда введение сульфатов нежелательно, разложение навески ведут так, как описано на стр. 455.

Серникоислый или солиноислый раствор, содержащий не более 5 мл свободной кислоты на 100 мл раствора, насыщают сероводородом до коагуляции осадка и просветления. Осадок отфильтровывают и промывают сероводородной водой, слегка подкисленной серной кислотой.

Если руда не содержит металлов, сульфиды которых растворяются в сульфиде натрия, осадок сульфида меди прокалывают и растворяют в кислотной смеси (стр. 464); далее раствор переводят в серникоислый и определяют медь объемным водометрическим методом (предпочтительно с введением роданида).

Если руда содержит мышьяк, сурьму и олово, сульфидный осадок вместе с фильтром переносят в стакан и обрабатывают при нагревании 15—20 мл 10% раствора Na<sub>2</sub>S. После отстаивания осадка

его отфильтровывают и промывают водой, содержащей сульфид натрия, а под конец несколько раз водой, насыщенной сероводородом.

Дальнейшую обработку осадка и определение меди производят по любому варианту первого метода.

### Ускоренный иодофтористый метод определения меди

Метод этот основан на связывании железа в комплексный ион  $(FeF_6)^{3-}$  введением фторидов и выполнении иодометрического определения при столь малой кислотности раствора ( $pH = 3,5-4$ ), при которой пентавалентный мышьяк не восстанавливается иод-ионом. Метод позволяет вести определение в соляно- или сериофосфорном растворе без предварительного отделения меди от мышьяка и железа.

Определению меди мешают высокие содержания никеля и кобальта. В случае их наличия в руде следует выделить медь тиосульфатом натрия.

Приводим вариант полумикроопределения меди этим методом, разработанный С. Ю. Файнбергом [34].

**Ход анализа.** Навеску руды от 0,1 г (для богатых руд и концентратов) до 0,5 г (для бедных руд) помещают в стакан или коническую колбу емкостью 50—100 мл, смачивают водой, добавляют 2—5 мл  $PCl_3$ , оставляют на холоду на 5 мин., затем выпаривают почти досуха. Далее прибавляют 1,5—2,5 мл конц.  $HNO_3$ , 0,2 г  $KClO_3$  и оставляют на 2—3 мин. При отсутствии хлората калия можно применять для окисления сульфидных руд азотную кислоту, насыщенную бромом [10]; для окисленных руд достаточно 1,5 мл  $HNO_3$ . И в том и в другом случае раствор выпаривают почти досуха, затем прибавляют 2 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и нагревают до выделения густых паров. По охлаждении осторожно обмывают стенки стакана (колбы) 5—10 каплями воды и снова нагревают смесь до растворения сульфатов.

При высоком содержании железа растворение можно ускорить, если после добавления воды нейтрализовать избыток кислоты — раствор с осадком сульфатов осторожно нейтрализуют аммиаком до слабого пожелтения, затем нагревают до растворения солей.

Раствор охлаждают и нейтрализуют аммиаком до выделения осадка гидроксида железа, избегая избытка аммиака. Признаком правильно проведенной нейтрализации является отсутствие запаха аммиака при встряхивании раствора; при наличии запаха аммиака прибавляют 1—2 капли разбавленной  $H_2SO_4$ . Затем прибавляют 0,3—1,2 г  $NH_4HF_2$  и перемешивают до тех пор, пока раствор не станет бесцветным или голубым (в зависимости от содержания меди). При отсутствии кислого фторида аммония его можно заменить плавиковой кислотой — аммиак добавляют до образования гидроксида железа, затем по каплям прибавляют плавиковую кислоту, пока раствор не станет бесцветным или голубым.

Стенки стакана (колбы) обмывают небольшим количеством воды; объем раствора не должен превышать 5 мл. Раствор охлаждают, добавляют 0,3—0,5 г KI и титруют выделившийся иод 0,025 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Титрование ведут с помощью микробюретки емкостью 5 мл с кончиком, оттянутым в тонкий капилляр. При анализе концентратов титруют 0,04 н. раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Титр растворов тиосульфата натрия устанавливают по стандартным растворам электролитической меди, содержащим соответственно 0,1 и 0,3 г Cu в 100 мл. Навески меди растворяют в азотной кислоте и переводят растворы в сернистые повторным выпариванием с серной кислотой. Для установки титра тиосульфата натрия к аликвотной части раствора прибавляют 1 мл 8% раствора  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и далее поступают так же, как при анализе пробы.

## 2. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

### Определение меди в форме окиси

Определение меди в форме окиси после ее выделения в виде сульфида дает хорошие результаты при содержании меди не выше 10—15 мг. При высоком содержании меди возможно частичное восстановление окиси до закиси. Небольшие количества мышьяка и сурьмы не мешают определению, так как они удаляются при прокаливании сульфида меди; при более высоком содержании их необходимо отделить в форме тиосолей.

**Ход анализа.** Отфильтрованный и промытый осадок сульфида меди, выделенного сероводородом или тиосульфатом натрия, осторожно озолотят в фарфоровом тигле и прокалывают при невысокой температуре до полного удаления серы. Озолотие фильтра с осадком следует начинать осторожно, чтобы не допустить потери меди при энергичном сгорании серы.

Остаток в тигле обрабатывают при нагревании несколькими каплями азотной кислоты (1:1), выпаривают кислоту досуха и нагревают до перехода нитрата меди в окись (остаток чернеет), после чего прокалывают до постоянного веса.

Взвешенную загрязненную окись меди растворяют в небольшом количестве азотной кислоты, разбавляют раствор водой и добавляют избыток аммиака. Осадок, состоящий в основном из гидроксидов железа, отфильтровывают через небольшой фильтр, промывают горячей водой, содержащей аммиак, сжигают в том же тигле и прокалывают до постоянного веса. Разность двух взвешиваний дает содержание окиси меди.

Если осадок от аммиака велик, лучше не определять медь по разности, а выпарить аммиачный фильтрат досуха во взвешенном фарфоровом тигле, прокалить и взвесить осадок очищенной окиси меди.

Переводный множитель  $\text{CuO}$  на  $\text{Cu}$  — 0,7989.

### Определение меди осаждением солью Рейнеке

Соль Рейнеке — тетраародиаминохромат аммония состава



образует практически нерастворимые соединения с ртутью, одновалентной медью, серебром и таллием [34]. Осаждению меди не мешает присутствие других катионов.

Для восстановления окисной меди в закисную применяют соединения двухвалентного олова ( $\text{SnCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SnCl}_4$ ). Осаждение ведется в умереннокислом растворе.

Ход анализа. Навеску разлагают смесью кислот (стр. 463) и выпаривают раствор до появления густых паров серной кислоты. По охлаждении раствор разбавляют, нагревают до растворения сульфатов и нерастворимый остаток (вместе с сульфатом свинца) отфильтровывают.

Фильтрат разбавляют водой до 120 мл, нагревают почти до кипения и при помешивании вливают по каплям раствор восстановителя до полного обесцвечивания. Затем добавляют избыток восстановителя (2 мл) и небольшими порциями, при непрерывном перемешивании, 10 мл свежеприготовленного раствора соли Рейнеке. При этом выпадает светложелтый осадок, а раствор окрашивается в красный цвет. Раствор нагревают (не выше 90°), дают осадку отстояться в течение 40—50 мин и фильтруют через стеклянный тигель с пористым дном № 4. Осадок промывают холодным раствором соляной кислоты (5:95), затем несколько раз теплой водой, а под конец спиртом и высушивают в термостате при 110°.

Переводный множитель на медь (эмпирический) — 0.1636.

### Реактивы

1. *Свежеприготовленный раствор соли Рейнеке.* Растворяют 1 г соли Рейнеке<sup>2</sup> в 100 мл HCl (5:95) при нагревании до 50—60° и фильтруют раствор.

2. *Хлоростаннит калия* 15 г  $\text{SnCl}_2$  растворяют в небольшом количестве воды. Если раствор мутнеет, добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты. Затем к раствору прибавляют 15,5 г KCl, растворенного в минимальном количестве воды. При охлаждении (на льду) выпадают кристаллы хлоростаннита калия  $\text{K}_2\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Если соль не кристаллизуется после охлаждения, раствор немного выпаривают на водяной бане.

Хлоростаннит калия можно приготовить из эквивалентного количества металлического олова, которое растворяют в соляной кислоте с последующим добавлением хлорида калия.

### 3. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Электролитический метод выделения и определения меди пригоден как при малом, так и при высоком ее содержании, он удобен для выделения меди (или основной ее части) при определении примесей в минералах и концентратах, богатых медью. Достоинством метода является его наглядность: малейшие загрязнения отражаются на окраске выделенной меди.

Применение данного метода ограничивается необходимостью употребления платины, а также длительностью его, так как во многих случаях приходится предварительно отцедлять медь от сопутствующих элементов. При электролизе количественно выделяются с медью серебро и висмут, при значительном содержании частично осаждаются также мышьяк, молибден и сурьма. От небольших количеств примесей осадок меди во многих случаях может быть очищен повторным осаждением из свежего электролита.

Железо мешает полное выделения меди. Влияние его может быть устранено, если производить электролиз из сернокислого раствора, содержащего

<sup>1</sup> 10 мл раствора соли Рейнеке достаточно для осаждения 10 мг Cu. Если количество меди неизвестно, раствор соли Рейнеке добавляют до появления красной окраски осаждаемого раствора

<sup>2</sup> Синтез соли Рейнеке см. Файнберг [34].

большие количества аммонийных солей. Можно также восстанавливать железо гидразином, прибавляя его в процессе электролиза малыми порциями.

Обычно электролиз проводят в азотнокислом растворе (2—3 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 5 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 100 мл) или в растворе, содержащем в 100 мл 2—3 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и 0,5—1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При высоком содержании железа применяют раствор, содержащий в 100 мл 0,5—1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 3—5 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . В случае неподвижного электролита медь выделяют при напряжении 2—2,5 в и силе тока порядка 0,5 а; в случае перемешивания электролита силу тока увеличивают до 1—1,5 а при том же напряжении.

В качестве катода могут применяться электроды любой формы; удобны сетчатые электроды Фишера или Винклера. Анодом служит платиновая спираль или сетка.

Осадок меди должен быть плотным, блестящим и иметь розовый цвет. Если осадок темный, его растворяют в азотной кислоте и либо повторяют электролиз со свежим электролитом, либо заканчивают определение меди объемным или колориметрическим методом.

Малые количества меди могут быть с большой точностью выделены методом внутреннего электролиза (без применения внешнего тока). При большом содержании меди возможно ее частичное осаждение на аноде (цементация); в этих случаях применяют диафрагму (стр. 531).

Катодом служит платиновая сетка. В качестве анода применяют стержень или пластинку из железа (или алюминия). Анод должен быть сделан из чистого металла, не содержащего меди. Малые количества сопутствующих металлов (висмут, мышьяк, сурьма) выделению меди не мешают. Трехвалентное железо окисляет медь, выделяющуюся на катоде. В процессе электролиза при растворении анода железо восстанавливается. Однако этот процесс идет очень медленно; его можно ускорить добавлением сульфата гидразина.

Метод определения меди внутренним электролизом находит применение при контрольных анализах бедных руд, не содержащих больших количеств других тяжелых металлов. Определение висмута и меди при их совместном присутствии описано в разделе «Висмут и его руды»; там же даны схемы установки для внутреннего электролиза.

**Ход анализа.** Руду разлагают обычным способом и выпаривают раствор с серной кислотой до полного удаления азотной кислоты. Сернокислый раствор нейтрализуют аммиаком до мутн., добавляют 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и 10 мл 10% раствора сульфата гидразина, затем раствор разбавляют до 200 мл, нагревают до 80—90° и погружают в него электроды, соединенные медной клеммой.<sup>1</sup> Во время электролиза раствор продолжают подогреть. Обычно выделение меди заканчивается через 35—40 мин. Для контроля плотности выделения меди в электролит вставляют свежие электроды.

По окончании электролиза электроды вынимают, обмывают дистиллированной водой и либо высушивают и взвешивают платиновый катод с осадком, либо растворяют осадок и определяют медь объемным или колориметрическим методом.

#### 4. ЭКСПРЕССНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Определение основано на образовании окрашенного в синий цвет комплексного катиона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ . Определению мешают никель, кобальт и хром, дающие окрашенные комплексные катионы, а также элементы, образующие нерастворимые гидроксиды. Органические вещества также нередко искажают окраску. Так как медь образует с аммиаком несколько комплексов, обладающих неодина-

<sup>1</sup> Анод предварительно очищают наждачной бумагой. Если применяют алюминиевый анод, его погружают на 1 мин. в 25% раствор едкой щелочи, затем промывают водой.



ковым поглощением, то количество аммиака должно быть одинаковым в стандартном и испытуемом растворах.

Ход анализа. Навеску 1—2 г разлагают 10 мл конц.  $\text{HNO}_3$ ; если руда разлагается плохо, прибавляют 1 г  $\text{KClO}_3$ . По растворении приливают 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и выпаривают до выделения обильных паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 50 мл воды, нагревают раствор до кипения, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. В стакан с фильтратом прибавляют 25 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  и нагревают до коагуляции гидроокисей. Затем осадок вместе с раствором переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, тщательно обмывают стакан водой, переносят промытые воды в колбу и охлажденный раствор разбавляют водой до метки. После перемешивания и отстаивания отфильтровывают через сухой фильтр часть раствора для колориметрирования.

Определение может производиться различными методами.

При определении по методу стандартных серий раствор отфильтровывают и сухую колориметрическую пробирку с притертой пробкой и меткой на 50 мл. В такие же пробирки наливают из бюретки 5—20 мл стандартного раствора меди, содержащего 0,1 мг  $\text{Cu}$  и 1 мл, добавляют по 4 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и по 15 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$ , по охлаждению доливают водой до метки.

По данным С. Ю. Файнберга [34] около 10%  $\text{Cu}$  адсорбируется осадком гидроокисей. Поэтому рекомендуется вводить соответствующую поправку в результаты определения.

Сравнение интенсивности окрасок производят на белом фоне. Так как содержание аммиака влияет на интенсивность окраски, пробирки следует закрывать. При стоянии окраска бледнеет.

При определении фотоколориметрическим путем калибровочную кривую строят по раствору, содержащему примерно то же количество железа и обрабатываемому так же, как испытуемый раствор. Измерение интенсивности окраски производят при длине волны около 620 м $\mu$ .

### Приготовление стандартного раствора меди

0,1 г электролитической меди растворяют в 15 мл  $\text{HNO}_3$  (1:1); по растворении прибавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После охлаждения разбавляют холодной водой, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят водой до метки.

## ЦИНК

Химические методы определения цинка требуют предварительного отделения его от большинства сопутствующих элементов, что осложняет анализ и обуславливает значительное число вероятных источников ошибок определения. Особенно трудным является определение цинка при малом его содержании и высоком содержании других металлов, в частности железа.

### 1. РАЗЛОЖЕНИЕ НАВЕСКИ

В большинстве случаев цинк может быть переведен в раствор кипячением навески с соляной кислотой. Этот метод имеет то преимущество, что в раствор переходит значительно меньшее количество мешающих компонентов, так как основная масса сульфидов железа

остается в нерастворимом остатке. Однако при поступлении руд нового типа необходимо проверить их на полноту извлечения цинка соляной кислотой.

Более полное разложение навески руды достигается добавлением окислителя (азотная кислота, хлорат калия, бром) с последующим удалением его и выпариванием с серной или соляной кислотой. В последнем случае следует выпаривать только до получения влажного остатка и не нагревать его при высокой температуре ввиду заметной летучести хлорида цинка.

## II. МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ЦИНКА ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 1. ОТДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ ГРУППЫ

Отделение может быть произведено насыщением раствора, полученного после разложения навески, сероводородом; раствор при этом должен содержать не менее 5 мл серной или соляной кислоты в 100 мл. Вместо сероводорода в качестве осадителя можно применить тиосульфат натрия. Для отделения меди иногда применяют металлический алюминий.

Свинец обычно отделяют в виде сульфата вместе с нерастворимым остатком; он может быть также удален вместе с другими металлами сероводородной группы осаждением сероводородом.

#### Отделение сероводородом

Сернокислый или солянокислый раствор, полученный после разложения навески, приводят к содержанию соляной или серной кислоты 5 : 100 и пропускают сероводород до коагуляции осадка и просветления раствора. Если проба содержит мышьяк, осаждение начинают при кислотности 1 : 4—1 : 5, пропускают сероводород в течение 15—20 мин., после чего разбавляют раствор до концентрации кислоты 5 : 100.

Осадку сульфидов дают отстояться, отфильтровывают и промывают 2% раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , содержащим сероводород и подкисленным серной кислотой.

#### Отделение меди тиосульфатом натрия

Отделение меди тиосульфатом натрия описано на стр. 463.

Если в дальнейшем тиосульфат натрия мешает анализу, его разrushают кипячением кислого раствора; выпадающую при этом серу отфильтровывают.

Необходимо учитывать, что при осаждении тиосульфатом натрия кадмий остается в растворе вместе с цинком.

## 2. ОТДЕЛЕНИЕ ЦИНКА ОТ КАТИОНОВ III АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ

Наиболее сложной и ответственной задачей является отделение цинка от катионов III аналитической группы — железа, алюминия, марганца, никеля, кобальта, хрома и титана.

Применяемые для этой цели методы можно разделить на две группы: к первой группе относятся методы выделения цинка в осадок (сопутствующие ионы остаются в растворе), ко второй — методы осаждения сопутствующих ионов (цинк остается в растворе). Первый путь принципиально правильнее, в особенности для тех случаев, когда содержание цинка невелико по отношению к содержанию сопутствующих элементов. Второй путь улобен при значительном содержании цинка и относительно небольшом содержании сопутствующих элементов, а также при подготовке растворов к объемному определению цинка.

Кроме того, возможно выделение цинка экстрагированием его роданидного комплекса органическими растворителями. При этом достигается также отделение цинка от металлов группы меди.

### Выделение цинка сероводородом

Вследствие меньшей растворимости сульфида цинка (по сравнению с растворимостью сульфидов железа, марганца, никеля и кобальта), он выпадает из более кислого раствора, чем сульфиды других элементов этой группы.

Чтобы добиться полного осаждения сульфида цинка, его выделяют сероводородом из слабокислого раствора и под конец частично нейтрализуют раствор до начала выделения темноокрашенных сульфидов сопутствующих металлов. В этих условиях цинк осаждается полностью. Осадок сульфида в дальнейшем подвергается очистке. Хорошие результаты дает также регулирование рН раствора введением в него буферных смесей. По опыту лаборатории ВСЕГЕИ, при осаждении сульфида цинка из сернистого раствора осадок лучше фильтруется.

Выделение цинка сероводородом из слабокислого раствора можно производить как с предварительным отделением железа, так и без него.

**Выделение цинка без предварительного отделения железа.** После отделения сероводородом меди и других металлов сероводородной группы фильтрат нейтрализуют аммиаком до изменения цвета бумажки конго, а затем подкисляют серной кислотой до обратного перехода цвета бумажки в синий. При нейтрализации фильтрата вместе с сульфидом цинка выпадает черный осадок сульфида железа, растворяющийся при осторожном подкислении раствора; при этом остается осадок сульфида цинка и серы, окрашенный в белый или желтоватый цвет. После этого через раствор пропускают сероводород. Если осадок остается белым, разбавляют раствор водой до тех пор, пока осадок не почернеет от начинающего выпадать

сульфида железа, что свидетельствует о закончившемся осаждении цинка. Сероводород пропускают еще в течение 5—10 мин. и оставляют раствор на ночь, после чего осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают 5—6 раз 5% раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Промытый осадок смывают с фильтра в колбу или стакан, в котором производилось осаждение, и растворяют в соляной кислоте с добавлением нескольких капель перекиси водорода. Раствор кипятят, добавляют избыток аммиака, фильтруют осадок гидроокиси железа и промывают его несколько раз 2% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Затем осадок гидроокиси железа растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и переосаждают избытком аммиака. В соединенных аммиачных фильтратах практически содержится весь цинк.

**Выделение цинка с предварительным отделением железа.** После отделения сероводородом меди и других металлов сероводородной группы фильтрат кипятят до удаления сероводорода и окисляют железо перекисью водорода или бромной водой. Далее осаждают гидроокиси железа и алюминия аммиаком, вводимым до изменения цвета метилового красного; при этом в растворе должно быть достаточное количество солей аммония (не менее 5 г на 200 мл). Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз водой, содержащей хлорид аммония, и растворяют в соляной кислоте. Алюминий и железо переосаждают в форме основных ацетатов, как описано на стр. 420.

Далее фильтраты соединяют, выпаривают до объема 200—400 мл, нейтрализуют по метиловому оранжевому аммиаком, подкисляют 0,5 мл 1 н. раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и насыщают сероводородом. Осадок сульфида цинка после отстаивания отфильтровывают через плотный фильтр и промывают раствором сульфата аммония. Для проверки полноты осаждения цинка к фильтрату прибавляют несколько капель разбавленного раствора аммиака.

### Выделение цинка метиловым фиолетовым

Метод предложен М. А. Половым [8] для определения цинка в железных рудах. Он основан на изученной В. И. Кузнецовым [3] реакции между роданидным комплексом цинка  $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$  и метиловым фиолетовым, в результате которой образуется малорастворимое соединение.

Выделению цинка не мешают двувалентное железо, алюминий и щелочноземельные металлы. Влияние кобальта, никеля и молибдена устраняется введением фосфорной кислоты. Медь предварительно отделяется металлическим алюминием.

Лаборатория ВСЕГЕИ разработала вариант этого метода, используя его также для подготовки раствора к полярографическому определению цинка. Метод дает хорошие результаты при содержании цинка до 1% и не слишком высоком содержании других цветных металлов; он удобен для определения цинка в железных рудах.

**Ход анализа.** Солянокислый раствор, полученный разложением навески руды 0,1—0,5 г, выпаривают до объема 2—3 мл, разбавляют 5—10 мл воды и вводят в него алюминиевую пластинку с площадью около 0,5 см<sup>2</sup>. Раствор нагревают до 30—40°. Конец восстановления меди и железа устанавливают по обесцвечиванию жидкости; если она окрашена в желтоватый цвет, что может быть обусловлено присутствием в растворе взвеси основных солей, прибавляют несколько капель соляной кислоты. Восстановленный раствор разбавляют 25—30 мл воды, нагревают до кипения и после 5—10 мин. кипячения отфильтровывают осадок и промывают его подкисленной водой (2 мл конц. HCl на 1 л воды). Фильтрат должен быть прозрачным; объем его не должен превышать 100 мл. Осадок отбрасывают.

В подготовленный таким образом раствор вводят 2 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (уд. вес 1,7) и 5—10 мл раствора метилового фиолетового. После прибавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают. При надлежащей кислотности раствор, после введения метилового фиолетового, приобретает темнозеленую окраску; если он окрашен в фиолетовый или сине-фиолетовый цвет, необходимо повысить кислотность, добавив 1—2 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

В темнозеленый раствор, при энергичном взбалтывании, вводят 5 мл раствора KSCN или NH<sub>4</sub>SCN. Тотчас выпадает темнофиолетовый осадок, который быстро отфильтровывают через неплотный фильтр и промывают 8—10 раз промывной жидкостью (реактив 2). Фильтрат должен иметь сине-зеленый цвет, а промывная жидкость — синий. Если фильтрат оказывается бесцветным, это свидетельствует о недостатке реактива и неполноте осаждения цинка. В этом случае анализ следует повторить. При долгом стоянии фильтрат темнеет и в проходящем свете приобретает красноватый оттенок.

Промытый осадок переносят в фарфоровый тигель, подсушивают и озоляют при 500—600°. Прокаленный осадок окисн цинка, загрязненный железом, имеет грязновато-желтоватый оттенок. По охлаждению тигля осадок смачивают 2—3 каплями воды и растворяют при нагревании в 2—3 мл конц. HCl. По растворении осадка раствор разбавляют водой, переносят в стакан емкостью 100 мл, прибавляют несколько капель перекиси водорода и осаждают железо избытком аммиака. Осадок гидроокисн железа отфильтровывают. Если он едва заметен, его можно не пересаживать, в противном случае пересаживание необходимо. Осадок промывают 2% раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с добавкой аммиака. В фильтрат вводят 5—10 мл 5% раствора (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и прибавляют избыток аммиака. Если после стояния выпадает осадок (фосфаты кальция, магния, марганца, алюминия), его отфильтровывают. В фильтрате практически содержится весь цинк.

#### Реактивы

1. *Метилловый фиолетовый.* 1,5 г тонкоизмельченного порошка растворяют при нагревании в смеси 85 мл воды и 15 мл этилового спирта. Перед употреблением раствор отфильтровывают.

2. *Промывная жидкость* К 1 л воды прибавляют 1 мл  $H_2PO_4$  (уд. вес 1,7), несколько капель раствора метилового фиолетового и 0,5—1 мл 25% раствора KSCN или  $NH_4SCN$ .

*Примечание.* Следует учитывать, что продажный реактив — метиловый фиолетовый — почти всегда загрязнен тяжелыми металлами, в частности медью, а иногда содержит и цинк; поэтому необходим контрольный холостой опыт.

### Выделение цинка экстрагированием роданидного комплекса

Метод основан на различии в стойкости роданидных комплексов цинка и сопутствующих ему металлов.

Роданидные комплексы цинка, железа, меди, частично никеля, кобальта и кадмия извлекаются из сернокислого раствора изоамиловым спиртом. При промывании спиртовой вытяжки подкисленным раствором роданида аммония соединения никеля, кобальта, кадмия и меди переходят в водный слой: При взбалтывании с аммиачным раствором хлорида аммония цинк переходит в водный слой, а железо осаждается в виде гидроокиси.

Метод был предложен А. И. Петровым [6] для определения тысячных и десятитысячных долей процента цинка в солях никеля при содержании кобальта, меди и железа, не превышающем 0,1%. По данным лаборатории ВСЕГЕИ [36] этот метод применим при высоком содержании как цинка, так и сопутствующих металлов. Количественное извлечение цинка достигается однократной обработкой раствора изоамиловым спиртом даже при большом содержании цинка. Мышьяк, сурьма, олово и марганец в спиртовую вытяжку не переходят.

При высоком содержании меди для полного извлечения цинка необходимо увеличить количество роданида. При повторной (3—4-кратной) обработке спиртовой вытяжки подкисленным раствором роданида медь полностью переходит в водный слой. Можно предварительно осадить медь в виде роданида одновалентной меди, добавив к анализируемому раствору сульфит натрия до обработки изоамиловым спиртом. При высоком содержании меди осадок роданида меди следует отфильтровать, так как он прилипает к стенкам и нередко забивает отверстие крана делительной воронки при отделении водного слоя.

Отделение железа в виде гидроокиси при сколько-нибудь высоком его содержании нежелательно, так как осадок адсорбирует цинк. Нами предложено [36] отделять железо в виде комплексного фторида, не извлекаемого изоамиловым спиртом.

*Ход анализа.* навеску руды 0,1—0,5 г помещают в стакан емкостью 100—200 мл, добавляют концентрированную соляную кислоту и нагревают в течение 5—10 мин. При этом растворяются как окисленные, так и сульфидные минералы цинка (последние с выделением сероводорода). Для разложения сульфидных минералов меди и железа прибавляют 5—6 мл конц.  $HNO_3$  и снова нагревают раствор до удаления большей части кислоты

Затем прибавляют 5—10 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и выпаривают раствор почти досуха. По охлаждении разбавляют 30 мл воды и кипятят до растворения сульфатов. Если нерастворимый остаток очень мал, его можно не отфильтровывать; в противном случае осадок отфильтровывают и фильтрат упаривают до объема 25—30 мл.

По охлаждении к раствору приливают 10 мл 25% раствора  $NH_4SCN$  (в растворах, окрашенных солями меди, — до 15—20 мл). Затем прибавляют небольшими порциями сухой фторид аммония до исчезновения яркочерной окраски. Раствор переносят в делительную воронку емкостью 200—300 мл, стакан ополаскивают 25 мл изоамилового спирта и выливают спирт в воронку. Воронку закрывают пробкой и энергично встряхивают<sup>1</sup> в течение 1—2 мин. После расслаивания жидкости нижний водный слой сливают и отбрасывают. К спиртовому раствору в воронке добавляют 25 мл промывного раствора (реактив 1) и встряхивают воронку в течение 1 мин. Затем снова сливают и отбрасывают водный слой. При высоком содержании меди обработку спиртовой вытяжки промывным раствором повторяют 2—3 раза.

Далее к промытой вытяжке приливают 10—15 мл аммиачного раствора хлорида аммония (реактив 2), встряхивают в течение нескольких секунд, дают расслоиться и сливают аммиакат цинка в колбу емкостью 200—300 мл. К спиртовой вытяжке, находящейся в воронке, еще раз прибавляют 3 мл 15% раствора  $NH_4Cl$ ,<sup>2</sup> 10—15 мл аммиачного раствора хлорида аммония и снова встряхивают. Аммиачные растворы соединяют, разбавляют водой до 100 мл, кипятят около 2—3 мин., охлаждают до 50—60°, приливают 3—4 мл 25% раствора  $NH_4OH$  и титруют цинк трилоном Б (стр. 481). При отсутствии трилона Б можно закончить определение цинка объемным ферроцианидным или весовым пирофосфатным методом.

Метод выделения цинка экстрагированием с конечным полярографическим определением описан на стр. 614.

### Реактивы

1. *Промывной раствор.* 100 г  $NH_4SCN$  растворяют в воде, добавляют 6 мл  $H_2SO_4$  (1 : 1) и разбавляют водой до 1 л.

2. *Аммиачная жидкость* 54 г  $NH_4Cl$  растворяют в воде, добавляют 100 мл 25% раствора  $NH_4OH$ <sup>3</sup> и разбавляют водой до 1 л.

<sup>1</sup> Перемешивание раствора в делительных воронках можно производить при помощи водоструйного насоса. Для этого делительную воронку укрепляют в штативе. После альяния раствора с реактивами делительная воронка закрывается пробкой с отверстием, в которое вставлена стеклянная трубочка, присоединенная резиновой трубкой к водоструйному насосу. Кран воронки приоткрывается и жидкость перемешивается просасываемым воздухом. Удобно помещать рядом на штативах две воронки; пока через одну из них просасывается воздух, во второй отделяют водный слой от спиртового.

<sup>2</sup> Избыток аммонийной соли способствует быстрому расслаиванию жидкости.

<sup>3</sup> Если цинк определяют с помощью трилона Б, вместо 100 мл прибавляют 360 мл 25% раствора  $NH_4OH$ .

### Очистка и регенерация изоамилового спирта

2 л изоамилового спирта помещают в трехлитровую склянку, приливают 200 мл воды, 20 мл 25% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 50 мл 20% раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Склянку встряхивают в течение 5—7 мин., дают отстояться и отбрасывают нижний слой. Промывание повторяют 3—4 раза.

### Выделение в осадок катионов, сопутствующих цинку

Выделение в осадок железа и других катионов III аналитической группы с оставлением цинка в растворе (совместно с никелем, кобальтом и др.) применяется при высоком содержании цинка по отношению к сопутствующим элементам, а также при объемном методе его определения. Отделение чаще всего выполняют пиридином, ацетатным гидролизом и аммиаком; нередко применяют также осаждение сопутствующих элементов в виде фосфатов в аммиачном растворе.

**Отделение пиридином.** Этот метод обеспечивает наиболее полное отделение цинка от сопутствующих элементов (в том числе от хрома и алюминия). Неприятный запах реагента затрудняет его применение в условиях массовой работы.

Отделение выполняют следующим образом [21]. Солянокислый раствор объемом около 200 мл, при содержании полуторных окислов порядка 0,3 г, нейтрализуют аммиаком до появления мути; муть растворяют в 3—4 каплях разбавленной  $\text{HCl}$ . К раствору прибавляют 20 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>1</sup> и нагревают до кипения, после чего осаждают железо и другие металлы 20% раствором пиридина, прибавляемым по каплям до перемены цвета метилового красного или до появления запаха пиридина. По окончании осаждения добавляют еще 15—20 мл 20% раствора пиридина.

Раствор снова нагревают до кипения, затем при частом перемешивании выдерживают в течение 40—45 мин. на водяной бане или теплой плитке. После этого отфильтровывают осадок и промывают его горячим 3% раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , содержащим несколько капель раствора пиридина. При фильтровании необходимо следить за тем, чтобы жидкость не охлаждалась; для этого воронку накрывают часовым стеклом, а стакан с осадком держат на водяной бане.

Отфильтрованный и промытый осадок растворяют на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте и пересаждают в тех же условиях. Если осадок будет прокаливаться, промывают его горячим 3% раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , содержащим несколько капель пиридина.

Фильтраты соединяют, а затем выделяют цинк сероводородом.

**Отделение гидролизом ацетатов.** При гидролитическом методе осаждения полуторных окислов осадок, после двукратного пересаживания, практически свободен от цинка. Недостатком метода является то, что он непригоден в присутствии хрома; алюминий также

<sup>1</sup> При высоком содержании хрома (0,1—0,5 г) прибавляют 30—40 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



частично переходит в раствор. Марганец остается с цинком, если он не был предварительно окислен до четырехвалентного.

Метод гидролитического осаждения описан на стр. 420. Отделение полуторных окислов совместно с марганцем см. стр. 376.

**Отделение аммиаком.** Железо (и другие металлы) осаждают избытком аммиака в присутствии аммонийных солей; цинк остается в растворе в виде аммиаката. Метод менее надежен, чем оба предыдущие, так как часть цинка соосаждается с железом. Применяется для отделения цинка от небольших количеств железа и при объемном определении цинка. Марганец можно осадить аммиаком вместе с полуторными окислами в присутствии окислителя; при значительном содержании марганца лучше предварительно отделить его в виде гидрата двуокиси из кислого раствора. Оба варианта метода описаны ниже (стр. 482, 483).

**Отделение в виде фосфатов.** Кальций, магний, марганец, небольшие количества железа и алюминия можно отделить от цинка осаждением их в виде фосфатов в сильно аммиачном растворе. При значительном содержании цинка осадок требует переосаждения.

### III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

Определение цинка может быть выполнено весовым, объемным или полярографическим методом.

Наиболее быстрым является полярографический метод; при этом методе в большинстве случаев нет необходимости отделять цинк от сопутствующих элементов. Поэтому полярографический метод следует предпочесть при массовом опробовании цинковых руд.

Основным методом, применяемым в настоящее время в практике массового анализа цинковых руд, является объемный ферроцианидный метод, основанный на титровании цинка раствором гексацианоферрата калия (желтой кровяной соли), причем образуется осадок состава  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ . Метод не отличается большой точностью и пригоден при содержании цинка более 1%; применяется в двух вариантах — с внешним или внутренним индикатором.

Определение цинка можно также осуществлять титрованием в аммиачном растворе трилоном Б (комплексометрический метод).

Весовые методы обеспечивают достаточную точность определения. Однако, ввиду сложности предварительной подготовки анализируемого раствора, они применяются лишь при малом содержании цинка и при полных анализах, когда цинк отделяют по ходу общего анализа.

Необходимо отметить, что разработанный нами метод выделения цинка, основанный на экстрагировании роданидных комплексов, значительно ускоряет предварительную подготовку раствора, — все операции по выделению цинка заканчиваются в течение 20—30 мин.

## I. ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

К весовым методам определения относятся: осаждение цинка в форме цинк-аммоний-фосфата с дальнейшим прокаливанием осадка и взвешиванием пирофосфата цинка, осаждение цинка в виде карбоната с последующим взвешиванием окиси цинка и осаждение цинка в виде тетрароданомеркурната. Первые два метода требуют полного отделения цинка от сопутствующих элементов (кроме щелочных металлов). Второй метод предусматривает отсутствие также и солей аммония. Третий метод требует отсутствия лишь некоторых элементов.

## Определение цинка в виде пирофосфата

В нейтральных растворах, содержащих соли аммония, цинк осаждается в виде кристаллического осадка состава  $ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ , переходящего при прокаливании в пирофосфат  $Zn_2P_2O_7$ . Осадок растворим как в кислотах, так и в аммиаке. Количественное осаждение происходит при  $pH = 5,5 - 7$ . Эти условия достигаются нагреванием аммиачного раствора до исчезновения запаха аммиака.

Осаждение фосфата цинка требует отсутствия в растворе других катионов (кроме щелочных металлов и аммония). Оно производится поэтому из соответственным образом подготовленных растворов после выделения цинка сероводородом, метиловым фиолетовым или экстрагированием роданидного комплекса. Присутствие солей аммония способствует быстрой кристаллизации осадка. В качестве осадителя лучше всего воспользоваться двузамещенным фосфатом аммония (применим также двузамещенный фосфат натрия).

Выше указывалось, что выделение цинка сероводородом в присутствии солей железа дает осадок сульфида цинка, загрязненный небольшими количествами примесей. Не вполне чистый осадок получается также при выделении цинка метиловым фиолетовым.

**Ход анализа.** К солянокислому анализируемому раствору прибавляют 10—15 мл 10% раствора  $Na_2HPO_4$  или  $(NH_4)_2HPO_4$  и около  $1/3$  объема 10% раствора  $NH_4OH$ .<sup>1</sup> Раствор хорошо перемешивают и оставляют стоять; осадок, если он образовался, отфильтровывают и промывают 2% раствором  $NH_4OH$ . При высоком содержании цинка осадок следует растворить в соляной кислоте и пересадить в тех же условиях. Фильтрат (или соединенные фильтраты) нагревают до полного исчезновения запаха аммиака, причем выпадает кристаллический осадок цинк-аммония фосфата.

По охлаждению осадок отфильтровывают и промывают 2% нейтральным раствором  $NH_4NO_3$  до исчезновения реакции на хлор-ион

<sup>1</sup> Если количество примесей невелико, можно отказаться от отделения алюминия и железа избытком аммиака и ограничиться отделением их в виде фосфатов из сильно аммиачного раствора.

в растворе, стекающем с воронки. Фильтр с осадком переносят во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают до постоянного веса.

Осадок можно фильтровать через кварцевые или фарфоровые тигли с пористым дном или через тигли Гуча с асбестом, предварительно прокаленные и взвешенные.

Переводный множитель  $Zn_2P_2O_7$  на  $Zn$  — 0,4291.

Если цинк предварительно отделен от железа, операция осаждения упрощается: в раствор вводится осадитель — фосфат аммония или натрия — и избыток аммиака удаляется кипячением или же кислый раствор нейтрализуется аммиаком.

При малом содержании цинка осадок пирофосфата можно растворить в азотной кислоте и определить содержание фосфат-иона колориметрическим путем (стр. 96). Для пересчета на цинк найденное содержание  $P_2O_5$  умножают на 0,921.

### Определение цинка в виде окиси

Осаждение цинка производится содой в отсутствии других ионов, осаждаемых в этих условиях; соли аммония удаляются кипячением с содой.

Ход анализа. Сульфид цинка, выделенный после предварительного отделения железа и алюминия, растворяют в небольшом количестве соляной кислоты. Раствор нейтрализуют на холоду содой — сначала сухой, потом раствором — до появления незначительной муты, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты. Затем раствор нагревают до кипения, причем выделяется главная масса карбоната цинка. Прибавляют 3 капли раствора фенолфталеина, если раствор при этом не розовеет, прибавляют по каплям раствор соды до появления розовой окраски и снова кипятят. Окраска фенолфталеина не должна быть интенсивной, в противном случае следует осторожно нейтрализовать избыток соды разбавленной кислотой и снова прокипятить раствор.

Осадок карбоната цинка фильтруют и промывают горячей водой. Если частицы осадка пристают к стенкам стакана, растворяют их в минимальном объеме разбавленной соляной кислоты и осаждают раствором соды, прибавляемым до появления розовой окраски фенолфталеина. Дополнительный осадок фильтруют через тот же фильтр и заканчивают промывание. Осадок высушивают, осторожно озоляют фильтр и прокаливают в фарфоровом тигле до постоянного веса.

Переводный множитель  $ZnO$  на  $Zn$  — 0,8034.

Если раствор содержит соли аммония, их необходимо удалить перед осаждением карбоната цинка, что достигается кипячением раствора с избытком соды. К анализируемому раствору прибавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина и раствор соды до красной окраски. Прикрыв стакан стеклом, кипятят раствор до исчезновения окраски, прибавляют новую порцию раствора соды и вновь кипятят, повторяя эти операции до тех пор, пока окраска не перестанет исчезать после кипячения. Контролем полного разложения солей аммония служит исчезновение запаха аммиака при добавлении соды и нагревании. Далее поступают так, как описано выше.

### Определение цинка в виде тетрароданомеркуриата

Цинк осаждается в слабосернистом растворе раствором тетрароданомеркуриата калия  $K_2Hg(SCN)_4$  в форме  $ZnHg(SCN)_4$ . Определению мешают медь, кадмий, кобальт, висмут, марганец и одновалентная ртуть. Железо должно быть связано в комплекс винной кислотой.

**Ход анализа.** Предварительно выделенный осадок сульфида цинка растворяют в 30—40 мл 10% раствора (по объему)  $H_2SO_4$  и кипятят до удаления сероводорода. Затем окисляют железо прибавлением 1—2 мл 3% раствора  $H_2O_2$  и вновь кипятят несколько минут. Отфильтровывают серу и промывают ее горячей водой. Раствор выпаривают или разбавляют до 70—75 мл, охлаждают, прибавляют 1 г уксусной кислоты и 0,1 г роданида калия. К раствору, окрашенному в красный цвет, прибавляют небольшими порциями концентрированный раствор ацетата натрия до серого окраски в лимонно-желтую, затем осаждают цинк введением 20 мл раствора тетрароданомеркуриата калия.<sup>1</sup> Раствор перемешивают и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном № 4, промывают 2—3 раза раствором осадителя, разбавленным водой в отношении 1:400, затем 2 раза чистой водой и высушивают в термостате при 110° до постоянного веса.

Переводный множитель на цинк — 0,1312

## 2. ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

### Комплексометрический метод определения цинка [24, 13]

Цинк титруют в аммиачной среде трилоном Б в присутствии индикатора эриохромчерного Т (ЕТ-00).<sup>2</sup> Метод может быть применен для определения цинка после экстрагирования его роданидного комплекса или после выделения сероводородом.

**Ход анализа.** Раствор, полученный после экстракции цинка аммиачным раствором хлорида аммония (стр. 476), разбавляют водой до 100 мл, кипятят в течение 2—3 мин. для удаления остатков изоамилового спирта, охлаждают до 50—60°, прибавляют 5 мл 25% раствора  $NH_4OH$  и раствор индикатора до отчетливого вишне-красного цвета. Затем титруют 0,1 м. раствором трилона Б до перехода окраски в синюю.

Если цинк выделялся сероводородом с последующим прокаливанием сульфида, осадок окиси цинка растворяют в кислоте и отделяют примеси железа и других металлов аммиаком (стр. 473). Фильтрат, содержащий цинк, нагревают до 50—60°, прибавляют 5 мл буферной смеси, индикатор и титруют, как описано выше.

#### Реактивы

1. *Трилон Б* — 0,1 м. раствор. Растворяют 37,21 г трилона Б в дважды перегнанной воде и разбавляют раствор водой до 1 л. При малом содержании цинка применяют 0,01 м. раствор, получаемый разбавлением первого раствора.

Титр раствора трилона Б устанавливают по металлическому цинку. Навеску цинка растворяют в разбавленной серной кислоте и разбавляют водой так, чтобы получить примерно 0,1 н. раствор. 15—20 мл раствора нейтрализуют аммиаком, разбавляют водой до 100 мл, прибавляют 5 мл буферного раствора, индикатор ЕТ-00 и титруют раствором трилона Б до перехода окраски индикатора в синюю.

2. *Индикатор эриохромчерный Т* (ЕТ-00). Применяют в сухом виде, для чего смешивают его с хлоридом натрия в отношении 1:100. Индикатор прибавляют небольшими порциями (на кончике ножа).

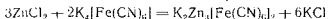
3. *Буферная смесь*. 350 мл 25% раствора  $NH_4OH$  и 54 г  $NH_4Cl$  растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л.

<sup>1</sup> Осадитель готовят растворением 27 г  $HgCl_2$  и 39 г  $KSCN$  в 1 л воды.

<sup>2</sup> Изложение принципа комплексометрического метода и сведения о применяемых индикаторах см. в разделе «Анализ природных вод».

### Ферроцианидный метод определения цинка

Метод основан на осаждении цинка по реакции



Осадок гексацианоферроата калия-цинка практически нерастворим в разбавленных кислотах.

Определению мешают медь и другие металлы, осаждаемые серо-водородом в кислом растворе (кроме свинца); мешают также элементы III аналитической группы, в том числе железо и марганец.

Установление эквивалентной точки производится двумя способами:

1) методом внешних индикаторов, в качестве которых могут быть использованы молибдат аммония или уранилацетат (нитрат), дающие красновато-бурое окрашивание с раствором желтой кровяной соли и

2) методом внутреннего индикатора,<sup>1</sup> в качестве которого может быть применен дифениламин. В раствор вводится немного красной кровяной соли, являющейся окислителем, вследствие чего дифениламин окисляется, давая синюю окраску дифенилбензидин-фиолетозого. По мере титрования желтая кровяная соль связывается цинком. По достижении эквивалентной точки лишняя капля раствора желтой кровяной соли снижает окислительный потенциал системы  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ , окисленное соединение дифениламина восстанавливается, и окраска исчезает.

Подготовка раствора к определению цинка ферроцианидным методом может осуществляться различными путями в зависимости от способов отделения элементов, сопутствующих цинку.

Ниже излагаются три варианта подготовки раствора к определению цинка.

**Первый вариант** (при содержании марганца менее 1% и предварительном выделении меди тиосульфатом натрия, а железа — аммиаком). Навеску разлагают одним из указанных выше методов. Железо, алюминий и марганец осаждают избытком аммиака с бромной водой (перекисью водорода или персульфатом аммония) из горячего раствора. Осадок отфильтровывают, промывают горячим 2% раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , растворяют в разбавленной горячей серной кислоте и вновь осаждают избытком аммиака с окислителем. Фильтраты соединяют, выпаривают, подкисляют и выделяют медь тиосульфатом натрия (стр. 463). Если осадок невелик, его можно не отфильтровывать; большой осадок необходимо отфильтровать и промыть водой, подкисленной серной кислотой.

Кадмий не осаждается тиосульфатом натрия и титруется вместе с цинком. Если предполагается заметное содержание кадмия, оса-

<sup>1</sup> Применение внутреннего индикатора требует полного удаления восстановителей ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ).

ждение меди тиосульфатом натрия должно быть заменено отделением ее вместе с кадмием сероводородом из кислого раствора.

После отделения меди объем раствора доводят до 200 мл, прибавляют 5 мл конц. HCl, нагревают до 80—90° и при сильном помешивании титруют горячий раствор раствором желтой кровяной соли с внешним индикатором (2% раствор молибдата аммония, уранилацетата или уранилнитрата).

На фарфоровую тарелку, покрытую слоем парафина, наносят несколько рядов капель индикатора. По мере титрования каплю титруемого раствора помещают рядом с каплей индикатора и соединяют их. Когда титрование окончено, капля индикатора окрашивается в бурый цвет. Титрование под конец ведут медленно при энергичном перемешивании раствора.

Второй вариант (при высоком содержании марганца). При высоком содержании марганца отделение его в форме гидратов двуокиси из аммиачных растворов приводит к значительной потере цинка. Для предупреждения возможных потерь цинка марганец отделяют в форме гидратов двуокиси из кислого раствора.

Полученный разложением навески сернокислый раствор, содержащий 0,5 мл  $H_2SO_4$  на 100 мл раствора, нагревают в стакане до 70—80° и при помешивании прибавляют небольшими порциями 2—3 г  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Затем стакан покрывают часовым стеклом, нагревают раствор до кипения и кипятят в течение 5—10 мин. Не отфильтровывая осадка, осаждают гидроксиды железа, алюминия и остатки марганца избытком аммиака и ведут дальнейшее определение, как в первом варианте.

Если из этой же навески надо определить медь, последовательность операций меняется. Сначала осаждают медь тиосульфатом натрия, осадок отфильтровывают и промывают горячей водой. Фильтрат кипятят до разрушения избытка тиосульфата натрия, окисляют железо кипячением с персульфатом аммония или бромной водой, а затем осаждают гидроксиды, как описано выше. В фильтрате определяют цинк. В этом случае возможно применение внутреннего индикатора.

Третий вариант [10] (при отделении железа в ацетатном буфере, а меди — металлическим алюминием). Навеску 0,2 г тонкоистертой руды помещают в стакан емкостью 100—150 мл и кипятят с 5 мл конц. HCl в течение 5—10 мин. до уменьшения объема примерно вдвое. Далее прибавляют 5—7 мл HCl, смешанной предварительно с несколькими каплями брома (так называемая бромосоляная кислота), и снова кипятят (под тягой) в течение 10 мин., после чего выпаривают раствор почти досуха.

К остатку прибавляют 10 мл воды и при помешивании нейтрализуют раствор аммиаком до перехода желтого цвета в красный (при большом содержании железа) или до перехода цвета бумажки конго из синего в бурый (при малом содержании железа). После нейтрализации раствор разбавляют горячей водой до объема

35—40 мл, нагревают до кипения и вводят 10 мл раствора ацетатной буферной смеси и 10 мл воды со взболтанной в ней бумажной мас-сой. Раствор кипятят в течение 1 мин. и дают осадку отстояться на кипящей водяной бане.

Если раствор содержит много железа, для осветления к нему прибавляют несколько капель аммиака (нужно следить за тем, чтобы раствор не имел запаха аммиака). По отстаивании раствор фильтруют и осадок промывают 6—7 раз горячим 1% раствором  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . К полученному раствору, объем которого должен составлять 75—100 мл, добавляют 3 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) и нагревают до 40°. Нагретый раствор пропускают через редуктор с алюминиевой стружкой со скоростью 1—2 капля в секунду. Приемником служит коническая колба емкостью 250 мл. Редуктор промывают 2—3 раза 1,5% раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

После восстановления раствор, практически почти полностью освобожденный от меди и занимающий объем порядка 175—200 мл, нагревают до 50°, прибавляют 10—12 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 2 капли 3% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 2—3 г  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  для связыва-ния в комплекс остатков железа. Затем вводят 3 капли 1% рас-твора красной кровяной соли, 3 капли раствора дифениламина в серной кислоте и титруют 0,05 н. раствором желтой кровяной соли до перехода фиолетово-синей окраски в зеленовато-голубую. После прибавления каждой порции желтой кровяной соли раствор тща-тельно перемешивают. Под конец титрование ведут замедленным темпом.

#### Реактивы

1. *Бромосоляная кислота.* Концентрированная соляная кислота взбалтыва-ется с несколькими каплями брома.

2. *Ацетатный буферный раствор* 30 г  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 100 мл воды и подкисляют соляной кислотой до перехода цвета бумажки конго из крас-ного в буро-коричневый. Проба с индикаторами: метиловый красный дает розо-вую окраску, метиловый оранжевый — синеватую.

3. *Желтая кровяная соль* — 0,05 н. раствор. Растворяют 21 г  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и 0,2 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в небольшом объеме воды и разбавляют водой до 1 л. Титр устанавливают по сернокислому раствору навески металлического цинка в тех же условиях, в каких производится определение цинка в руде.

#### ✓ IV. СХЕМЫ АНАЛИЗА

Ниже приводится несколько типовых схем хода анализа при определении содержания цинка весовым или комплексометриче-ским методом.

**Схема 1.** Выделение цинка экстрагированием роданидных комплексов. Разложение навески и перевод раствора в сернокис-лый. Добавление роданида аммония. Связывание железа во фторид-ный комплекс. Извлечение цинка с частью примесей изоамиловым спиртом. Отделение меди, кадмия и других металлов промыванием вытяжки подкисленным раствором роданида. Извлечение цинка из

спиртового слоя аммиачным раствором хлорида аммония и его объемное комплексометрическое определение.

Эта схема применима при любом соотношении цинка и сопутствующих элементов и пригодна при массовой работе.

В схемах 2—4 в первую очередь выделяется в осадок цинк. Эти схемы следует применять, если содержание цинка невелико по сравнению с содержанием сопутствующих элементов.

**Схема 2.** Разложение навески кислотами, отделение нерастворимого остатка и сульфата свинца. Отделение меди и других металлов сероводородом. Осаждение сульфида цинка с небольшой частью железа сероводородом из слабокислого раствора. Растворение осадка и отделение примесей. Осаждение цинка фосфатом и взвешивание в виде пирофосфата, осаждение содой и взвешивание в виде окиси цинка или объемное комплексометрическое определение.

**Схема 2а.** Вариант предыдущей схемы, отличающийся методикой разложения, при которой исключается введение серной кислоты. Свинец осаждается сероводородом вместе с медью.

Схемы 2 и 2а применяют при малом содержании цинка и при полных анализах. Метод обеспечивает надежные результаты, но длителен. Второй вариант применяют в том случае, если введение серной кислоты почему либо нежелательно.

**Схема 3.** Разложение навески и выделение сульфида цинка производят так же, как в предыдущих схемах. Осадок сульфида цинка растворяют и по удалении сероводорода осаждают цинк в форме тетраэлаомеркуриата в присутствии винной кислоты и ацетата натрия. Осадок взвешивают после высушивания.

Метод применяется в качестве контрольного. Для полных анализов непригоден.

**Схема 4.** Бессероводородная схема, включающая разложение навески соляной кислотой (как в схеме 2а) и отделение меди путем восстановления ее металлическим алюминием. При этом происходит восстановление железа до двухвалентного. Цинк осаждают метиловым фиолетовым в присутствии роланид-нона и фосфорной кислоты, прокалывают и растворяют осадок, отделяют примеси аммиаком и фосфатом и выделяют цинк в аммиачном растворе в форме цинк-аммония фосфата.

Схема дает вполне удовлетворительные результаты при не слишком высоком содержании меди и других цветных металлов; свинец не мешает определению цинка. Метод значительно проще сероводородного; для полных анализов непригоден. Выделение метиловым фиолетовым применяют и для полярографического определения цинка в присутствии мешающих элементов.

Для руд с высоким содержанием цинка рационально начинать анализ с отделения сопутствующих компонентов.

**Схема 5.** Разложение навески и выделение меди производят по схемам 2 или 2а. Железо и алюминий осаждают аммиаком и



пересаждают гидролитическим путем. Из соединенных фильтратов выделяют цинк в виде сульфида и переводят его в фосфат.

Метод применяется при полных анализах цинковых минералов и концентратов.

**С х е м а 6.** Выделение свинца вместе с железом аммиачным раствором перекиси водорода. В фильтрате отделение меди сероводородом и определение цинка одним из приведенных выше способов.

Метод применяется при определении свинца и цинка из одной навески в карбонатных или баритовых рудах.

## КАДМИЙ

### I. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Кадмий встречается почти во всех цинковых рудах (обычно в сотых или тысячных долях процента).

В ходе анализа полиметаллической руды кадмий сопутствует цинку, — он не осаждается тиосульфатом натрия и переходит в фильтрат вместе с цинком при отделении железа избытком аммиака. В случае значительного содержания кадмия его приходится учитывать при объемном определении цинка. Сероводород в кислом растворе осаждает кадмий; однако для его количественного выделения необходимо, чтобы кислотность раствора была низкой. Так как обычно содержание цинка в руде превышает содержание кадмия в 100 и более раз, разделение этих элементов сероводородом проходит с трудом.

От меди кадмий может быть отделен осаждением ее тиосульфатом натрия или обработкой смеси сульфидов кадмия и меди разбавленной серной кислотой (1:5), — сульфид меди остается в осадке, а сульфид кадмия растворяется.

### II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ

Для определения малых количеств кадмия лучшими методами являются полярографические (стр. 607); химические методы значительно уступают им по точности и скорости выполнения анализа.

#### 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ ОСАЖДЕНИЕМ $\beta$ -НАФТОХИНОЛИНОМ

Наиболее надежный метод определения кадмия основан на его осаждении  $\beta$ -нафтохинолином в присутствии иодида калия в виде желтого кристаллического осадка состава  $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CdI}_4$ . Осаждение проводят из сернокислого раствора, 2-нормального по сер-

ной кислоте. Метод ценен тем, что нет необходимости отделять даже большие количества цинка. Определению кадмия мешают медь, свинец, висмут, олово, мышьяк и сурьма. Малые количества железа можно не отделять; при высоком содержании железа его отделяют избытком аммиака.

**Ход анализа.** Плавеску разлагают смесью кислот, раствор выпаривают с серной кислотой и отфильтровывают нерастворимый остаток вместе с сульфатом свинца (стр. 451). Из раствора выделяют медь тиосульфатом натрия (стр. 463). В фильтрате окисляют избыток тиосульфата 8—10 каплями пергидроля; одновременно окисляется и железо до трехвалентного. Раствор кипятят в течение 15—20 мин.

Если содержание железа велико, его отделяют осаждением в виде гидроксидов избытком аммиака. Осадок отфильтровывают, промывают 2% раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ , растворяют в небольшом количестве разбавленной серной кислоты и пересаждают избытком аммиака. Если содержание железа невелико, вводят винную кислоту<sup>1</sup> и осаждение кадмия ведут без отделения железа.

Раствор после отделения железа (или после введения винной кислоты) нейтрализуют по лакмусу и прибавляют на каждые 100 мл раствора 12 мл разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1). Необходимо обратить внимание на этот момент анализа: более высокая кислотность препятствует выделению кадмия, меньшая — ведет к выпадению реагента. Раствор охлаждают водой со льдом и далее прибавляют 5—6 капель насыщенного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , 10 мл 10% раствора  $\text{KJ}$  и 5 мл 2,5% свежеприготовленного раствора  $\beta$ -нафтохинолина в 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Перемешивают раствор и оставляют на холоду в течение 20—30 мин. Длительное стояние может привести к осмолению осадка и искажению результатов.

Осадок отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель с пористым дном и промывают 2—3 раза промывной жидкостью, содержащей на 90 мл воды 5 мл 2,5% раствора  $\beta$ -нафтохинолина, 2—3 капли насыщенного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и 5 мл 10% раствора  $\text{KJ}$ . Промывную жидкость отсасывают, тигель с осадком сушат при 70—80° (при более высокой температуре осадок осмоляется — темнеет), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Переводный множитель на кадмий — 0,1147.

При малом содержании кадмия лучше закончить определение колориметрическим методом.

**Приготовление 2,5% раствора  $\beta$ -нафтохинолина в 0,5 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

13,6 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вливают в 500—700 мл воды, перемешивают и разбавляют водой до 1 л. В 100 мл раствора этой кислоты растворяют 2,5 г  $\beta$ -нафтохинолина. Раствор готовят небольшими порциями, так как его нельзя долго хранить. Синтез и регенерация реактива описаны в разделе «Препаративная работа».

<sup>1</sup> 5—10 мл 10% раствора винной кислоты или виннокислого натрия.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ В ФОРМЕ СУЛЬФАТА

Метод основан на совместном осаждении сульфидов меди и кадмия, извлечении кадмия из осадка растворением в кислоте и дальнейшем переведении его в сульфат. Метод несовершенен и применяется лишь в тех случаях, когда нет возможности выполнить определение полярографическим методом или осаждением кадмия β-нафтохинолином.

**Ход анализа.** Навеску разлагают смесью кислот, выпаривают раствор до осаждения паров серной кислоты и отфильтровывают нерастворимый остаток вместе с сульфатом свинца. Из полученного раствора осаждают сероводородом сульфиды меди и кадмия, соблюдая следующие условия: объем раствора должен быть не более 100 мл и должен содержать не более 2—3 мл  $H_2SO_4$  на 100 мл раствора.

При высоком содержании свинца он частично попадает в осадок сульфидов. Поэтому отфильтрованный и промытый сероводородной водой, подкисленной серной кислотой (1:100), осадок на фильтре растворяют в азотной кислоте, удаляют последнюю выпариванием с соляной кислотой и из полученного раствора по приращению его к нужной кислотности (не более 3 мл конц. HCl на 100 мл) снова осаждают кадмий и медь сероводородом. Осадок смывают в стакан разбавленной  $H_2SO_4$  (1:5) и нагревают до прекращения запаха сероводорода. Осадок сульфидов меди отфильтровывают и промывают водой, подкисленной серной кислотой. Фильтрат разбавляют водой с таким расчетом, чтобы концентрация серной кислоты была 5:100, и осаждают кадмий сероводородом. Фильтр с осадком озоляют, растворяют осадок в разбавленной серной кислоте, выпаривают раствор досуха, сжигают остаток при 140—150° и взвешивают сульфат кадмия.

## 3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ

Колориметрический метод определения кадмия основан на получении коллоидного сульфидов кадмия, окрашенного в желтый цвет. Определению мешают элементы, образующие в аммиачной среде окрашенные сульфиды (в первую очередь медь и железо).

М. А. Попов [9] применяет этот метод для определения кадмия после выделения его метиловым фильтратом; он может быть также применен к осадкам, выделенным β-нафтохинолином. В случае малых количеств кадмия при весовом определении с помощью β-нафтохинолина сказываются загрязнения реагента, а также частичное осаждение осадка; поэтому в этих случаях колориметрический метод более удобен.

Определение рекомендуют проводить в присутствии защитного коллоида, что, по нашему мнению, необязательно. Коагуляция осадка сульфидов кадмия в данных условиях начинается через 30—40 мин.

**Ход анализа.** Выделенный β-нафтохинолином осадок отфильтровывают через тигель с пористым дном и промывают, как указано на стр. 487. Тигель с осадком помещают в стакан, в котором произошло осаждение, приливают 2—3 мл конц.  $HNO_3$ , 1—2 мл пергидроля и нагревают до растворения. Затем тигель извлекают, промывают горячей водой, приливают к раствору 2—3 мл  $H_2SO_4$  (1:1) и выпаривают почти досуха. Остаток снова смачивают 1—2 мл  $HNO_3$  и 0,5—1 мл пергидроля и повторяют операцию выпаривания до полного разрушения β-нафтохинолина.

Остаток после выпаривания охлаждают, приливают 5—10 мл воды, подогревают до растворения солей, добавляют аммиак до сильного запаха и нагревают до 70—80°. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл, промывают небольшими порциями 3% раствора  $NH_4OH$ , охлаждают, добавляют 2—3 капли свежеприготовленного 20% раствора  $(NH_4)_2S$  и разбавляют водой до мутки. Полученный желтый раствор сравнивают с серией стандартных растворов.

## Приготовление стандартного раствора

1 г чистого металлического кадмия растворяют в нескольких миллилитрах азотной кислоты (1:1), добавляют 5 мл  $H_2SO_4$  (1:1), выпаривают до появления паров кислоты, разбавляют небольшим количеством воды и снова выпаривают до появления паров. Затем добавляют воду, переносят в мерную колбу и разбавляют водой до 1 л. Этот раствор содержит 1 мг Cd в 1 мл. 10-кратным разбавлением раствора получают стандартный раствор, содержащий 0,1 мг Cd в 1 мл.

Вместо металлического кадмия можно взять эквивалентное количество какой-либо его соли.

Шкалу стандартных растворов готовят одновременно с пробой. В пробирки помещают от 0,5 до 10 мл стандартного раствора кадмия и те же количества аммиака и сульфида аммония, которые прибавлялись к раствору пробы.

В 50 мл раствора можно определить от 0,05 до 1 мг Cd.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бояршинова О. П. Методы определения малых количеств кадмия. Материалы ВСЕГЕИ, Геохимия, № 6 (1947).
- 2 Классен А. Электроанализ ОНТИ, 1931.
- 3 Кузнецов В. И. Бюллетень ВИМС, № 3, 10 (1944).
- 4 Лурье Ю. Ю., Гнизбург Л. Б. Зав. лаб., VIII, 271 (1939).
- 5 Лурье Ю. Ю., Тараторня Г. А. Зав. лаб., IX, 522 (1940).
- 6 Петров А. И. Зав. лаб., № 6, 653 (1952).
- 7 Подчайнова В. Н. Методы определения меди. Металлургиздат, 1947.
- 8 Попов М. А. Зав. лаб., XIII, 416 (1947).
- 9 Попов М. А. Зав. лаб., XIII, 618 (1947).
- 10 Сочеванов В. Г. Бюллетень ВИМС, № 11—12, 1 (1950).
- 11 Сочеванов В. Г., Пономурская М. А. Методы ускоренного определения свинца. Гостеолиздат, 1952.
- 12 Файнберг С. Ю., Зайчикова Л. Б., Фрайберг С. И. Зав. лаб. № 7, 771 (1950).
- 13 Яцимирский К. Б. Зав. лаб., № 11, 1275 (1955).
- 14 Яцимирский К. Б., Каширина Ф. Д. Зав. лаб., № 1, 37 (1952).